

I. Ueber die Pyroëlektricität der Mineralien;
 von P. Riefs und Gustav Rose.

(Auszug einer in der Academie der Wissenschaften am 6. April 1843
 vorgelesenen Abhandlung.)

Einleitung. Pyroëlektricität ¹⁾ und Unter-
 suchung derselben.

Ein Krystall ist pyroëlektrisch, wenn er während einer Aenderung seiner Temperatur die beiden Elektricitätsarten an bestimmten Stellen hervortreten läßt. Je zwei solcher entgegengesetzt elektrischen Stellen nennt man Pole, und eine Linie, welche zwei Pole verbindet, elektrische Axe des Krystalls. An jedem der beiden Pole einer Axe treten successiv beide Elektricitäten auf, indem nämlich ein Pol, der erwärmt die eine Elektricitätsart zeigt, bei constanter Temperatur unelektrisch ist und bei dem Erkalten die entgegengesetzte Elektricität frei werden läßt. Hierdurch bietet sich eine bequeme, leicht faßliche Bezeichnung der Pole dar, durch welche die Art der Elektricität bei einer Temperaturänderung im Allgemeinen unzweideutig ausgedrückt wird. Wir wollen *analog elektrischen Pol* den Pol nennen, an welchem das algebraische Zeichen des Temperaturzuwachses dem Zeichen der dadurch erregten Elektricität entspricht, *antilog elektrischen*

1) Wir haben diese von Brewster vorgeschlagene Bezeichnung gewählt, weil die sonst gebräuchliche und passendere (Thermoëlektricität) auch für eine Klasse von Erscheinungen gebraucht wird, bei welchen das Elektroskop keine Anwendung findet. Das Wort Krystallelektricität, nach Schweigger, anzuwenden, haben wir angestanden, weil die Krystalle auch durch Reibung, Druck, Spaltung elektrisch werden, und daher immer hinzusetzen wäre, daß die Erregung durch Wärme gemeint sey.

Pol denjenigen, an welchem sich diese Zeichen widersprechen. Der analoge *Pol* eines Krystalles wird also durch Erwärmung positiv, durch Erkaltung negativ elektrisch, der antiloge *Pol* hingegen durch Erwärmung negativ, durch Erkaltung positiv elektrisch.

Die hier folgende Untersuchung der Pyroelektricität wurde an einem Behrens'schen Elektroskop mit trockener Säule nach Fechner's Einrichtung ¹⁾ angestellt. Es war aber nöthig, dem Instrumente einige Ansatzstücke zu geben, von denen das wesentlichste Stück die Schließung der Säule und die an beiden Polen gleichzeitige Oeffnung derselben bewirkte. In der Abhandlung sind die Versuche umständlich angegeben, durch die man sich vor Anwendung des Instruments jedesmal von der Tauglichkeit desselben zu überzeugen hat.

Der zu prüfende Krystall wurde unmittelbar an den Stift des Elektroskops angelegt, der sich hierzu mit einem abgestumpften Kegel endigte. Hierbei kann folgende Täuschung stattfinden. Viele Krystalle, wie Axinit, Topas, Bergkrystall, werden sehr leicht durch Reibung elektrisch. Hat man einen solchen Krystall nicht vorsichtig genug an den Stift angelegt, so erhält man zuerst Anzeige von negativer Elektricität, die dem geriebenen Messing zugehört; da man nun vor dem folgenden Anlegen den Stift ableitend berührt, so kommt bei dem folgenden Versuche die ebenfalls durch Reibung entstandene positive Elektricität des Krystalles zur Anzeige.

Um die Pyroelektricität bei Abkühlung zu untersuchen, wurde der Krystall in einem Schrotbade erhitzt. Das Bleischrot (feinster Sorte) befand sich in einem Porzellantiegel und war mit einer guten Ableitung verbunden. Alle bei der Erhitzung auf dem Krystalle erzeugte Elektricität wurde hierdurch abgeleitet, wie auch die Elektricität, welche durch Reibung des Schrotes gegen den Krystall bei dem Einlegen desselben entstanden war. Durch

1) Annalen Bd. XLI S. 230.

vorsichtiges Herausheben des Krystalles aus dem Schrote gelingt es, ihn fast ganz frei von fremder Elektrizität zu erhalten; wo indess diese Elektrizität gefürchtet wurde, beseitigte man dieselbe augenblicklich, indem man den Krystall schnell durch die Spitze einer Spiritusflamme hindurchführte. Das Bestreichen mit der Flamme ist überhaupt das wirksamste Mittel, einen Isolator von Elektrizität zu reinigen, und ist häufig von uns angewendet worden, um die nach längerer Zeit der Erkaltung auf einem Krystalle zu stark angehäuften Elektrizität augenblicklich zu entfernen ¹⁾.

Der Krystall blieb, je nach seiner Masse, eine längere oder kürzere Zeit in dem Tiegel, um die Temperatur anzunehmen, die ein mit seiner Kugel in das Schrot versenktes Thermometer angab.

Da die Erwärmung eines der Untersuchung zugänglichen Krystalles niemals so gleichförmig seyn kann, als die Erkaltung desselben, so wurden die meisten elektrischen Bestimmungen während der Erkaltung gemacht. Zur Controle dieser Bestimmungen wurde aber auch an einzelnen Krystallen die Elektrizität während der Erwärmung untersucht, und zwar auf die einfache und bequeme Weise, daß ein Ende des Krystalles in einer Spiritusflamme erhitzt, und das andere, also kalte Ende an das Elektrometer angelegt wurde. Man erhielt dann die Elektrizität des angelegten Endes des Krystalles bei der Erwärmung, und diese ging nach längerer oder kürzerer Zeit durch Null in die entgegengesetzte Elektrizität über, die der Erkaltung zugehörte. Hatte der Krystall mehr als Zolleslänge, so wurde nicht das Ende, sondern ein Stück desselben erhitzt, das der untersuchten Stelle näher lag. Diese Methode gelang selbst bei ganz kleinen und dün-

1) Dieß Mittel beruht auf der bekannten, von Volta entdeckten, einsaugenden Kraft der Flamme; es ist so wirksam, daß durch dasselbe eine heftig geriebene Siegelackstange augenblicklich vollkommen unelektrisch wurde, was in keiner andern Weise bewirkt werden konnte.

nen Krystallen, wo aber die Elektricität der Erwärmung nur kurze Zeit anhielt. Bei Krystallen von einiger Masse ist es leicht, die Elektricität bei Erwärmung, wie die bei Erkaltung während mehrerer Minuten zu beobachten. Zum Aufsuchen von elektrischen Polen eignet sich diese Untersuchungsart nicht, wohl aber, um die Elektricität eines schon bestimmten Pols zu verificiren. Sie hat selbst bei Borazitwürfeln von kaum einer Linie Seite ganz unzweideutige Resultate gegeben. Da sich nirgends eine Ausnahme von dem Gesetze fand, daß entgegengesetzte Temperaturwechsel entgegengesetzte Elektricität an den Krystallen erzeugen, so ist nur in besondern Fällen angegeben, daß der Krystall auch bei Erwärmung untersucht worden ist.

Die Untersuchung, deren Resultate hier mitgetheilt werden, hatte den Zweck, das Brewstersche Verzeichniß und einige neuere Angaben über die Pyroelektricität zu prüfen, dann auch die Lage der elektrischen Axen bei einigen Krystallen zu bestimmen. Hierbei ist Folgendes zu bemerken. Negativen Resultaten pyroelektrischer Versuche kann nur ein temporärer Werth beigelegt werden. Bei den anerkannt pyroelektrischen Krystallen wird häufig bemerkt, daß schon bei einer geringen Anzahl von Exemplaren sich große Unterschiede in der Stärke der erregten Elektricität zeigen, eine Verschiedenheit, die auch im Verhalten der Krystalle gegen das Licht stattfindet; es kann daher geschehen, daß Krystallgattungen später pyroelektrisch gefunden werden, von welchen hier Exemplare als nicht elektrisch aufgeführt werden. Ferner schien es uns für den Unterricht gerathen, in der Hauptrubrik nur solche Krystalle aufzuführen, bei welchen die Pyroelektricität und ihre Vertheilung sich leicht und sicher wiederfinden liefs, und in eine zweite Rubrik die Krystalle zu bringen, die zwar pyroelektrisch sind, deren elektrische Axen aber nicht angegeben werden konnten. — Was die Bestimmung der elektrischen

Axen betrifft, so kann diese nicht durch elektrische Versuche allein gegeben werden, sondern bedarf immer der krystallographischen Begründung. Die Elektrizität häuft sich stets an Kanten und Ecken auch des besten Isolators an und wird hier der Prüfung am zugänglichsten. Was die Untersuchung als die am stärksten elektrische Stelle des Krystalls angiebt, ist oft nur eine der elektrischen Anhäufung günstige Stelle, die dem wirklichen Pole nahe liegt. Zu diesem Irrthume führt die Prüfung am Elektrometer besonders bei den schwach elektrischen Krystallen, wo die Elektrizität der Anhäufung bedarf, um merklich zu werden. Die elektrische Prüfung giebt daher dann nur Polgegenden an, und selbst diese, die doch immer einen Bezug zu der Gestaltung des Krystalles haben, nicht immer mit genügender Bestimmtheit. Die meisten Krystalle sind mehr oder weniger zufällig verletzt, sie haben Gruben und Sprünge, und gewähren so der Elektrizität Stellen der Anhäufung, die bei dem intakten Exemplare fehlen. Es ist klar, dafs hierdurch die Polgegenden selbst verrückt werden können, und dafs nur durch eine grofse Zahl von Versuchen an verschiedenen Exemplaren eine genaue Bestimmung derselben möglich ist.

Hat der Beobachter bei den feineren Bestimmungen der Pyroelektricität stets die so wandelbaren Erscheinungen der elektrischen Anhäufung zu beachten, so hat er sich endlich noch vor den Täuschungen zu bewahren, die ihm die verwickelten Erscheinungen der Wärmebewegung selbst darbieten. Diese Fehlerquelle, zuletzt genannt, ist nicht die unerheblichste, und mufs dazu bewegen, die Erhitzung und Erkaltung der Krystalle auf eine möglichst gleichförmige und einfache Weise zu bewirken.

A. Pyroelektrische Krystalle.

a. Terminal-polarische.

1. Turmalin.

Der Turmalin hat eine elektrische Axe, die mit der

krystallographischen Axe seines sechsseitigen Prisma zusammenfällt. Nach einer früheren ausführlichen Untersuchung von G. Rose ¹⁾ hat man, um unmittelbar aus der Krystallform die Lage der elektrischen Pole zu erkennen, nur das die Krystallform des Turmalins so auszeichnende dreiseitige Prisma, welches der Hälftflächner des zweiten sechsseitigen Prisma ist, und die Lage des Hauptrhomboëders gegen dasselbe zu beachten. Das Ende, an welchem die Flächen des Hauptrhomboëders auf den Kanten des dreiseitigen Prisma aufgesetzt erscheinen, enthält den *antilog elektrischen Pol* ²⁾, das, an welchem sie auf den Flächen des dreiseitigen Prisma aufgesetzt erscheinen ³⁾, den *analog elektrischen Pol*.

In der Regel bleibt die Bestimmung der Pole nicht zweifelhaft; das dreiseitige Prisma wie auch das Hauptrhomboëder fehlen selten, und wo das letztere nicht da ist, läßt sich seine Lage meistens nach den übrigen vorkommenden Endflächen beurtheilen. Zuweilen finden sich aber noch die Flächen des andern dreiseitigen Prisma, welches das gewöhnlich vorkommende zum zweiten sechsseitigen Prisma ergänzt; auch dann kann man noch meistens die Flächen des gewöhnlichen dreiseitigen Prisma daran erkennen, daß sie theils größer sind als die des andern, theils noch mit der Hälfte der Flächen eines zwölfseitigen Prisma ($\frac{a}{2}$ in den citirten Zeichnungen, h bei Häüy) vorkommen. Aber diese finden sich doch nicht immer, und kommen bei einer Varietät, die wir jetzt beobachtet haben, auch vollständig, also an beiden dreiseitigen Prismen vor; und in Rücksicht der erstern Flächen kommen nicht allein einzelne Fälle vor, wo die Flächen des ungewöhnlichen Prisma größer sind, wie über-

1) Abhandl. d. Berl. Acad. d. Wissensch. f. 1838 S. 215, und Poggendorff's Ann. Bd. XXXIX S. 285.

2) In den den citirten Abhandlungen beigefügten Zeichnungen das obere oder das Ende *B*.

3) In jenen Zeichnungen das untere oder das Ende *A*.

haupt die verschiedene Ausdehnung der Flächen gröfseren Zufälligkeiten unterworfen ist, bei einigen Varietäten sind auch regelmäfsig die ungewöhnlichen Flächen gröfser als die gewöhnlichen.

Diefs findet z. B. bei den Krystallen von Bovey Tracy in Devonshire und vom Sonnenberg bei Andreäsb-berg Statt, die beide nur sehr schwach elektrisch werden, so dafs bei den ersteren in der angeführten Abhandlung die Art der Elektrizität der verschiedenen Pole gar nicht bestimmt wurde. In beiden Varietäten finden sich an einem Ende die Flächen des ersten spitzern und des Hauptrhomboëders, am andern die Flächen des ersten stumpfern und des Hauptrhomboëders, die erstere glänzend, die letztere bei den Krystallen vom Sonnenberg matt, und bei denen von Bovey so stark nach den schiefen Diagonalen gestreift, dafs die Flächen ganz drusig erscheinen und oft gar nicht bestimmbar sind; ausserdem aber beide dreiseitige Prismen. Bei unsern jetzigen Versuchen erkannten wir das erstere Ende, an welchem sich die Flächen des Haupt- und ersten spitzeren Rhomboëders finden, für den antilogen Pol, das Ende, an welchem sich die Flächen des Haupt- und ersten stumpferen Rhomboëders finden, für den analogen Pol, obgleich in beiden Fällen die Flächen des gewöhnlichen dreiseitigen Prisma meistens kleiner sind als die des ungewöhnlichen Prisma, und auch öfter gänzlich fehlen ¹⁾. Wenn die Krystalle sich aber hierdurch vor den übrigen beobachteten Varietäten des Turmalins auszeichnen, so erscheinen sie nun doch darin wieder in Uebereinstimmung mit diesen, dafs sich die Combination des Haupt- und ersten spitzeren Rhomboëders am antilogen und die des Haupt- und ersten stumpferen Rhomboëders am ana-

1) Hiernach sind die Angaben in den angeführten Abhandlungen, Abhandl. d. Academ. S. 226 u. S. 224, und Poggendorff's Annalen S. 297 zu berichtigen, und die Stellung der Turmaline dieser beiden Varietäten ist umzudrehen.

logen Pol findet; und man würde berechtigt seyn, auch nach dem Vorkommen des ersten spitzeren und des ersten stumpferen Rhomboëders die Pole zu bestimmen, und den Pol, wo sich jenes findet, für den antilogenen, den, wo sich dieses findet, für den analogen zu halten, wenn nicht doch zuweilen die Flächen des ersten spitzeren Rhomboëders auch an dem analogen Pol vorkämen, wie bei den Krystallen von Krageröe (Abhdl. d. Acad. Fig. 7), und sich die Flächen des ersten stumpferen Rhomboëders auch an dem antilogenen Pole fänden, wie bei den weiter unten zu beschreibenden Krystallen von Gouverneur in New-York.

Von den in der Abhandlung noch beschriebenen Varietäten des Turmalins folgt hier nur der in vieler Beziehung so ausgezeichnete Turmalin von Gouverneur in New-York, Taf. IV Fig. 11 u. 12. Er findet sich hier in körnigem Kalkspath mit Tremolit und Quarz eingewachsen. Die Krystalle sind von verschiedener Gröfse, einen Zoll bis nur einige Linien groß und verhältnißmäfsig dick, von einer beim Turmalin sonst nirgends beobachteten zimmtbraunen Farbe und nur an den Kanten durchscheinend. Sie sind an beiden Enden auskrystallisirt und durch die große Menge zum Theil ganz neuer Flächen ausgezeichnet, wodurch diese Varietät alle übrigen bekannten Varietäten so überragt, daß durch sie der Turmalin, der bisher durch seinen Reichthum an einfachen Formen keinesweges ausgezeichnet war, den formenreichsten Mineralien mit zugezählt werden muß. Indessen sind die Krystalle sehr brüchig, so daß es schwer hält, sie aus dem Muttergestein ohne zu zerbrechen herauszulösen.

Unter den Seiten herrscht ein dreiseitiges Prisma vor; außer diesem finden sich noch die Flächen des zweiten sechsseitigen Prisma, und untergeordnet das andere dreiseitige Prisma, das zwölfseitige Prisma h ($\frac{2}{3}$ der früheren Zeichnungen), welches hier vollzählig sowohl neben den Flächen des größeren als des kleineren dreiseitigen Prisma

vorkommt und der Hälftflächner eines anderen zwölfseitigen Prisma l neben den Flächen des gröfseren dreiseitigen Prisma. Die Flächen dieses letzteren Prisma sind immer stark vertikal gestreift, die übrigen Seitenflächen glatt.

An dem einen Ende, Taf. IV Fig. 11 u. 12^a, finden sich herrschend die Flächen des Hauptrhomboëders R , die hier auf den breiten Flächen des dreiseitigen Prisma aufgesetzt sind, ferner das erste spitzere Rhomboëder $2r'$, das Skalenoëder 5; untergeordnet die Flächen des ersten stumpferen Rhomboëders $\frac{1}{2}r'$, des Skalenoëders x (2 der früheren Zeichnungen), das zweite spitzere Rhomboëder $4r$, ein neues Rhomboëder $5r'$, und ein neues Skalenoëder v .

An dem andern Ende, Taf. IV Fig. 12^b, finden sich die Flächen des Hauptrhomboëders R , die auf den Flächen des schmalen dreiseitigen Prisma aufgesetzt sind ¹⁾, das erste spitzere $2r'$ und das Skalenoëder 3; untergeordnet ein neues Skalenoëder 2, das erste stumpfere Rhomboëder $\frac{1}{2}r'$ und die gerade Endfläche c . Die Flächen an beiden Enden sind glatt und glänzend.

Es kommen demnach an dieser einzigen Varietät nicht allein fast alle Flächen vor, die sonst bei dem Turmalin beobachtet sind, sondern auch mehrere neue Flächen, nämlich die

des Rhomboëders $5r'$ $= (\frac{1}{5}a' : \frac{1}{5}a' : \infty a : c)$

des Hälftflächners des

zwölfseitigen Prisma l $= (a : \frac{2}{7}a : \frac{2}{3}a : \infty c)$

des Skalenoëders 2 $= (\frac{2}{3}a : \frac{1}{2}a : 2a : c)$

des Skalenoëders v $= (\frac{1}{3}a : \frac{1}{4}a : a : c)^2$.

Legt man die von Haüy beim Turmalin angenommenen Winkel zum Grundé, so beträgt die Neigung

1) Letztere sind in den Zeichnungen fortgelassen.

2) Die ausführlichen Zeichen dieser beiden Skalenoëder sind:

$$2 = \left[\begin{array}{c} \frac{3}{2}a : \frac{1}{2}a : 2a \\ 2s : \frac{4}{3}s : \frac{4}{3}s \end{array} \right] \quad \text{und} \quad v = \left[\begin{array}{c} \frac{1}{3}a : \frac{1}{4}a : a \\ s : \frac{2}{7}s : \frac{2}{3}s \end{array} \right]$$

von	$5r' : g' = 158^{\circ}$	43'
-	$5r' : 2r' = 157$	1
-	$g : l = 163$	54
-	$2 : a = 130$	43
-	$2 : R = 162$	34
-	$\rho : a = 147$	42
-	$\rho : 2r' = 160$	38

Die Krystalle werden sehr stark elektrisch, aber das Ende, bei welchem die Flächen auf dem breiteren dreiseitigen Prisma aufgesetzt sind, ist der antilige Pol, das andere der analoge Pol. Die Krystalle machen daher wie die vom Sonnenberge und von Bovey eine Ausnahme von der Regel, indem hier das ungewöhnliche dreiseitige Prisma gröfser als das gewöhnliche ist ¹⁾.

2. Kieselzinkerz.

Die Krystalle des Kieselzinkerzes sind 1- und laxig. Sie finden sich zuweilen in ziemlich verwickelten Combinationen, die zum Theil von Mohs ²⁾ beschrieben sind; da wir aber aufser diesen noch mehrere andere beobachtet haben, so wollen wir die sämmtlichen beobachteten einfachen Formen zuerst aufführen:

1. Einzelne Flächen.

$$b = (\infty a : b : \infty c)$$

$$c = (\infty a : \infty b : c)$$

$$a = (a : \infty b : \infty c)^*$$

1) Nach diesen Erfahrungen möchte es doch wohl wahrscheinlich seyn, dafs auch das ungewöhnliche dreiseitige Prisma ohne das gewöhnliche vorkommen kann, und dafs daher die in der oben angeführten Abhandlung (Abh. der Akad. S. 244 Fig. 18, und Poggendorff's Ann. S. 317 Fig. 20) beschriebene Varietät von Penig zweckmäßiger anzusehen ist als eine Combination des Hauptrhomboëders mit dem ungewöhnlichen dreiseitigen Prisma g , als, wie dort angenommen, des Gegenrhomboëders r mit dem gewöhnlichen Prisma g' . Auch haben wir ohne Zweideutigkeit das Gegenrhomboëder nie beobachtet; wemgleich Haüy es so (z. B. mit dem Hauptrhomboëder) beschreibt.

2) Leichtfalsliche Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreichs, 2. Ausg. Th. II S. 129.

II. Rhombische Prismen.

a. vertikale Prismen.

$$g = (a : b : \infty c)$$

$$\frac{1}{3}g = (a : \frac{1}{3}b : \infty c)^*$$

$$\frac{1}{5}g = (a : \frac{1}{5}b : \infty c)^*$$

b. horizontale Prismen.

a. Querprismen.

$$d = (a : \infty b : c)$$

$$3d = (\frac{1}{3}a : \infty b : c)$$

β. Längsprismen.

$$\frac{1}{2}f = (\infty a : 2b : c)^*$$

$$f = (\infty a : b : c)$$

$$2f = (\infty a : \frac{1}{2}b : c)$$

$$3f = (\infty a : \frac{1}{3}b : c)$$

$$5f = (\infty a : \frac{1}{5}b : c)^*$$

$$7f = (\infty a : \frac{1}{7}b : c)^*$$

III. Rhombenocäeder.

$$s = (a : \frac{1}{2}b : c)$$

$$z = (\frac{1}{2}a : b : c)$$

$$x = (a : \frac{1}{4}b : c)^*$$

$$n = (\frac{1}{4}a : \frac{1}{3}b : c)^* \text{ 1)$$

Die mit einem Stern bezeichneten Flächen sind bis jetzt noch nicht beschrieben, dagegen führt Mohs noch eine einfache Form an, die wir nicht beobachtet haben, und deren Formel bei unserer Grundform $(\frac{1}{3}a : \frac{1}{2}b : c)$

- 1) Das Rhombenocäeder $(a : b : c)$, von welchem wir als Grundform ausgegangen sind, ist demnach unter den vorkommenden Formen noch nicht beobachtet worden, dennoch haben wir diese Form als Grundform gewählt, da sie in den einfachsten Beziehungen zu den Prismen g und d steht, die durch die ihnen parallel gehende deutliche Spaltbarkeit eine besondere Berücksichtigung verdienen, und weil bei dieser Annahme auch die Formeln für die übrigen Formen am einfachsten werden. Mohs nahm zur Grundform das Rhombenocäeder s an, das allerdings unter den vorhandenen Rhombenocäedern am häufigsten und an dem selten zu beobachtenden unteren Ende in der Regel allein vorkommt, das aber jene anderen Vorzüge nicht hat, daher wir uns für das erstere bestimmt haben.

seyn würde. Geht man von den Winkelangaben von Mohs aus, mit denen die von uns angestellten zwar nicht völlig übereinstimmen, indessen doch nicht bedeutend abweichen, so beträgt die Neigung:

von $\frac{1}{3}g$ gegen b	156° 56'
- $\frac{1}{3}g$ - b	165 40
- $\frac{1}{2}f$ - b	103 34
- $5f$ - b	157 30
- $7f$ - b	163 31
- x - b	148 42
- x - s	160 43 $\frac{1}{2}$
- n - n (über $3f$)	71 1

Die Lage dieser Flächen und den Parallelismus der Kanten ersieht man aus den Figuren.

Die Krystalle des Kieselzinkerzes sind durch die so auffallend verschiedene Ausbildung der beiden Enden bemerkenswerth, die aber doch nur äußerst selten zu sehen ist, da die Krystalle gewöhnlich mit einem und zwar stets mit demselben Ende aufgewachsen sind ¹⁾. Häufig erwähnt dieser verschiedenen Ausbildung der beiden Enden nicht; er beschreibt die Krystalle als an beiden Enden gleich ausgebildet, und hat daher wahrscheinlich an beiden Enden ausgebildete Krystalle nicht gesehen. Der erste, welcher dergleichen beobachtete, war Mohs; er sah sie an den Krystallen vom Altenberg bei Achen, wir beobachteten sie noch an den Krystallen von Bleiberg und Nertschinsk.

1) Kieselzinkerz vom Altenberg bei Achen. Die gewöhnlich vorkommenden Krystalle haben die Form wie Taf. IV Fig. 1 u. 2. Sie sind etwa einige Linien breit, mit dem unteren Ende aufgewachsen, und die oberen Enden, an welchen $3d$ und $3f$ vorherrschen, sitzen dicht neben einander gedrängt; in seltenen Fällen sind noch Theile der Seitenflächen zu sehen. Taf. IV Fig. 3 und 4

1) Die Krystalle kommen auch häufig excentrisch zusammengruppirt vor, aber auch hier sind stets die freien Enden dieselben.

kommen in kleineren und einzelner stehenden Krystallen vor, und an ihnen sind auch schon öfter am unteren Ende, wenngleich sie mit diesem aufgewachsen sind, die Flächen s sichtbar. In sehr seltenen Fällen kommen die Krystalle auch in einem eischüssigen Thone liegend, um und um ausgebildet, vor. Die, welche wir gesehen haben, sind nur 1 bis 2 Linien lang, und an ihnen herrscht an dem einen Ende die gerade Endfläche sehr vor ¹⁾.

Die Flächen s , die an dem unteren Ende herrschen, kommen an dem oberen auch vor, wo sie aber in anderen Combinationen ganz anders erscheinen. Sämmtliche Flächen sind durch den Parallelismus ihrer Kanten bestimmbar; die Kanten zwischen d und f , zwischen $3d$ und s und zwischen n und $7f$ bilden in der horizontalen Projection, Taf. IV Fig. 3^b, eine gerade Linie.

Die gerade Endfläche ist, wo sie vorherrscht, rundlich, b ist gewöhnlich vertikal gestreift, die unteren Flächen s sind bei den aufgewachsenen Krystallen ganz drusig, bei den um und um ausgebildeten glatt; die übrigen Flächen sind in der Regel glatt und glänzend und zu genauen Messungen oft recht gut geeignet.

Bemerkenswerth sind die Zwillingskrystalle, Tafel IV Fig. 5, die bei dieser Varietät vorkommen ²⁾. Die Individuen bilden niedrige Prismen, die an dem einen, oberen, Ende hauptsächlich mit der geraden Endfläche, die hier sehr vorherrscht, an dem anderen, unteren, mit den Flächen s , die sehr rauh erscheinen, begränzt sind. Mit diesen Enden sind die Krystalle verbunden, die gemeinschaftliche Ebene ist der geraden Endfläche parallel, und die Flächen b beider Individuen fallen in eine Ebene. Bei allen Zwillingskrystallen, die wir beobachteten, sind die Flächen s der beiden Individuen an den verbundenen Enden noch deutlich sichtbar; rückten die Krystalle

1) Einen solchen Krystall verdankt G. Rose Hrn. Bergrath Haidinger.

2) Eine kleine Druse mit solchen Krystallen erhielt schon vor längerer Zeit G. Rose in Bonn unter dem Namen Hopëit.

näher aneinander, so daß sie nicht mehr zu sehen wären, so würden sich die Zwillingskrystalle des Kieselzinkerzes von den einfachen Krystallen in Rücksicht der Krystallform nur dadurch unterscheiden, daß sie an beiden Enden gleich krystallisirt sind, was bei den einfachen Krystallen nicht vorkommt, daher sie, wenn man die verschiedene Ausbildung der Enden nicht beachtet, leicht verkannt werden könnten.

2) Kieselzinkerz von Bleiberg in Kärnthen, Taf. IV Fig. 9. Die Krystalle unterscheiden sich von den vorigen besonders dadurch, daß die Längsfläche b sehr vorherrscht, wodurch die Krystalle ein tafelförmiges Ansehen erhalten; an dem oberen Ende finden sich besonders die Flächen d und f ; die Fläche $3d$ nur untergeordnet an dem andern, mit welchem sie aber gewöhnlich aufgewachsen sind, und das daher nur sichtbar ist, wenn sie mit einer Seite auf der Unterlage befestigt vorkommen, die Flächen f und s , letztere als Abstumpfungsflächen der Kanten zwischen f und g ; diese letzteren Flächen sind aber abgerundet und fließen in eine rundliche Fläche zusammen, an der man aber doch zuweilen noch die Flächen s durch Messung bestimmen kann.

Die Krystalle sind an dem Exemplare, welches wir zu beobachten Gelegenheit hatten, einzeln auf dichtem Kalkstein aufgewachsen.

Auf eine gleiche Weise sind auch die in den Mineraliensammlungen gewöhnlich sich häufiger findenden Krystalle von Raibel in Kärnthen gebildet, doch sind sie meistentheils mehr zusammengehäuft, indem sie mit den breiten Seitenflächen so aneinander liegen, daß diese wie die Blätter eines aufgeschlagenen Buches divergiren.

3) Kieselzinkerz von Scharley bei Tarnowitz, Taf. IV Fig. 8. Die Krystalle sind ebenfalls tafelartig, von dem einen, oberen, Ende mit den Flächen d begrenzt, deren Zuschärfungskante durch c nur schwach abgestumpft wird; das andere Ende haben wir nicht ausgebildet ge-

sehen. Die Krystalle sind meistens ebenso zusammengehäuft wie die vorigen; sie schiessen aber dann gewöhnlich noch enger aneinander, so daß die Flächen c einen förmlichen Bogen beschreiben. In andern Fällen schiessen sie aber auch weniger eng aneinander und kommen auch einzeln auf einem eisenschüssigen dichten Galmei aufgewachsen vor.

4) Kieselzinkerz von Rezbanya, Taf. IV Fig. 6. Die Königliche Sammlung besitzt einige sehr schöne Stücke, an welchen einzelne Krystalle zwischen andern undeutlicheren und stark zusammengehäuften überaus schön ausgebildet erscheinen, mit sehr glatten glänzenden Flächen, durchsichtig und bläulichweiss. Die Krystalle sind auch tafelförmig mit dem einen Ende aufgewachsen, und an dem freien mit den Flächen $3d$, d und c begrenzt; zuweilen finden sich auch die Flächen $\frac{1}{2}f$ und f und die kleinen dreieckigen Flächen z , die hier auf eine eigenthümliche Weise an dem Ende der Kanten zwischen d und $3d$ erscheinen ¹⁾. Die Krystalle sind 2 bis 3 Linien lang.

5) Kieselzinkerz von Nertschinsk (Ildeschanskische Grube), Taf. IV Fig. 7. Die Krystalle sind bis einen Zoll lang, aber sehr dünn und tafelförmig, und meistens theils zu büschelartigen Gruppen aufgewachsen. Sie sind an den freien oberen Enden durch das Vorherrschen der Flächen $3d$ ausgezeichnet, zu welchen gewöhnlich noch untergeordnet die Flächen f und zuweilen auch noch c , $2f$ und $3f$ (Taf. IV Fig. 7^b) hinzutreten. An einigen Krystallen, die quer auf den andern auflagen, fand sich auch noch das andere Ende ausgebildet, das hier durch die Flächen s wie bei den Krystallen von Altenberg begrenzt war. Die Flächen b sind zart vertikal gestreift.

Außer diesen Krystallen kommen an andern Drusen

- 1) Sie sind aber auch hier an ihrer Lage zu erkennen, indem die Kante mit $3d$ der gegenüberliegenden Kante von $3d$ und g und die Kante mit d der gegenüberliegenden Kante zwischen d und f auf dieselbe Weise wie in Fig. 2 parallel ist.

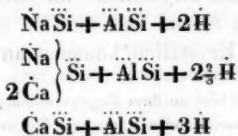
aus der Gegend von Nertschinsk Krystalle vor, an denen die Flächen f vorherrschen und $3d$, zuweilen auch noch d untergeordnet hinzutreten. Diese Krystalle finden sich oft von bedeutender Gröfse und Dicke, an einer Druse der Königl. Sammlung, die G. Rose von Hrn. Wörth in St. Petersburg erhielt, von $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge und 1 Zoll Breite. Die gröfseren Krystalle sind auch auf den Flächen g gestreift, die Flächen f matt.

Das Kieselzinkerz ist sehr stark pyroelektrisch. Die Krystalle wurden bis 40° erhitzt, das gewöhnlich freie, in den Zeichnungen nach oben gestellte Ende erwies sich an allen analog, das aufgewachsene antilog elektrisch. Die Zwillingsskrystalle vom Altenberg sind an beiden Enden analog und in der Mitte an der Zwillingsebene antilog elektrisch.

Das Kieselzinkerz hat also eine elektrische Axe, die mit der Hauptaxe der vertikalen Prismen zusammenfällt; an dem analogen Pole herrschen die horizontale Prismen und die Rhombenocäeder kommen nur untergeordnet vor; an dem antilogen Pole findet sich gewöhnlich nur das Rhombenocäeder s , oder es kommt mit dem Querprisma der Grundform zu einer rundlichen Fläche verfloßen vor.

3. Skolezit.

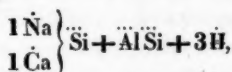
Gehlen und Fuchs haben bekanntlich in einer sehr gründlichen Untersuchung ¹⁾ die Häüy'sche Gattung Mesotyp in drei Gattungen getheilt, denen sie die Namen Natrolith, Mesolith und Skolezit gaben, und deren chemische Zusammensetzung sie durch die Formeln:



be-

1) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XVIII S. 1.

bezeichneten. Nach ihnen untersuchte Freismuth ¹⁾ den Mesolith von Hauenstein in Böhmen; seine Analyse führte zu der Formel:



die sich also von der von Gehlen und Fuchs aufgestellten Formel durch ein etwas abweichendes Verhältniß von Natron und Kalkerde, besonders aber durch einen etwas größeren Wassergehalt unterscheidet.

Die Krystallform ist nach Gehlen und Fuchs bei allen jenen drei Gattungen 1- und laxig und, abgesehen von kleinen Winkelunterschieden, gleich. Sie ist nach ihnen die Combination eines Rhombenoctaëders mit einem rhombischen Prisma mit folgenden Winkeln:

	Stumpfe Seitenkante.	Stumpfe Endkante.	Scharfe Endkante.
Natrolith	91° 5'	144° 8'	143° 25'
Mesolith	91 25		
Skolezit	91 20	143 33	142 40 ²⁾

Mohs trennt in der ersten Ausgabe seiner Mineralogie die drei Gattungen noch nicht. Die Winkel aber, welche Haidinger in der englischen Uebersetzung derselben ³⁾ angiebt, beziehen sich nur auf den Natrolith aus der Auvergne und sind folgende:

Stumpfe Seitenkante.	Stumpfe Endkante.	Scharfe Endkante.
91°	143° 20'	142° 40'

Haidinger bemerkt dabei, daß eine Varietät aus Island in Zwillingsskrystallen vorkäme, und in den Winkeln, von denen er einige angiebt, von den Winkeln des Natroliths der Auvergne abweiche. Diefs veranlaßte G. Rose, diese Krystalle einer genauen Messung zu unterwerfen, wodurch sich ergab, daß dieselben, wiewohl in den Winkeln dem Natrolith der Auvergne sehr ähnlich,

1) a. a. O. Bd. XXV S. 425.

2) Diese Winkel sind nach den von Fuchs angegebenen berechnet.

3) Vol. II p. 236.

doch bestimmt 2- und 1gliedrig wären. Er fand die Winkel in der

stumpfen Seitenkante	($g:g$, Taf. IV Fig. 10)	91° 35'
vorderen Endkante	($o:o$, - - - -)	144 40
hinteren	($o':o'$, - - - -)	144 20
unsymmetrischen	($o:o'$, - - - -)	143 29
Neigung der Basis zur stumpferen Seitenkante		90 54

Er beobachtete ferner, daß die Zwillingssebene parallel der Abstumpfungsfäche der stumpfen Seitenkante wäre, so daß, wenn sie genau durch die Mitte eines Krystalls geht, an dem einen Ende sich nur die Flächen des vorderen schiefen Prisma o , an dem andern nur die Flächen des hinteren schiefen Prisma o' fänden ¹⁾; diese wären aber nie sichtbar, weil die Krystalle mit ihnen stets aufgewachsen sind. Rücksichts ihrer chemischen Zusammensetzung enthalten die Krystalle Kalkerde und Natron; sie gehören also zum Mesolith. Ob die Krystallform des Natroliths und Skolezits mit ihnen übereinstimmt, wurde wegen Mangels an guten meßbaren Krystallen unausgemacht gelassen.

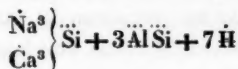
In der zweiten von Zippe besorgten Ausgabe des zweiten Theils von Mohs Mineralogie ²⁾ sind die drei Gattungen von Fuchs, der Natrolith, Skolezit und Mesolith, unter den Namen des prismatischen, harmophanen und paritomen Kuphonspaths aufgeführt. Für den ersten sind die Haidingerschen Winkel für den Natrolith der Auvergne, für den zweiten die Winkel von G. Rose für den Mesolith von Island angenommen. Der dritte umfaßt nicht nur den Mesolith von Fuchs, sondern auch den Comptonit, indem sich Zippe hier hauptsächlich auf eine Beobachtung von Haidinger ³⁾ stützt,

1) In der beigelegten Zeichnung geht die Ebene nicht genau durch die Mitte, was auch in der Natur gewöhnlich nicht der Fall ist.

2) S. 62.

3) Verhandl. der Gesellsch. des vaterländischen Museums in Böhmen, Jahrg. 1836. S. 44.

nach welcher der Mesolith von Hauenstein mit diesem in der Krystallform übereinstimmt ¹⁾. Dieser Uebereinstimmung in der Form entspricht aber keine Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung, wie schon aus der Analyse von Zippe des Comptonits von Kaaden, und noch bestimmter aus einer genaueren von Rammelsberg hervorgeht, nach welcher dem Comptonit die Formel:



zukommt ²⁾.

Was das elektrische Verhalten anbetrifft, so gab Häüy an, daß nur ein Theil der Krystalle seiner Gattung Mesotyp elektrisch wäre, ein anderer ganz unelektrisch sey. Gehlen und Fuchs fanden, daß die unelektrischen Krystalle dem Natrolith angehörten und sahen darin ein bestimmtes Unterscheidungsmittel des Natroliths von dem Skolezit und Mesolith. Sie beobachteten ferner, daß die Krystalle an diesem letztern an den freien Enden stets antilog elektrisch und mit den analogen Enden stets aufgewachsen wären, was auch G. Rose später bestätigt fand ³⁾.

Wir hatten Gelegenheit, einen sehr schönen Natrolithkrystall zu messen, den G. Rose schon vor mehreren Jahren von Hrn. Prof. Forchhammer in Copenhagen erhalten hat, und der daher wahrscheinlich aus den Ferröern stammt, wiewohl uns sonst kein Natrolith aus den Ferröern oder auch aus Island vorgekommen ist und auch von Gehlen und Fuchs nicht angegeben wird. Der Krystall ist bestimmt 1- und laxig, und nach

1) Die Krystalle sind indessen gewöhnlich nur sehr undeutlich. Er kommt immer nur nierenförmig mit rauher Oberfläche und deutlich faserigen Zusammensetzungsstücken in den Höhlungen eines Phonoliths vor.

2) Poggendorff's Ann. Bd. XLVI S. 286.

3) A. a. O. Bd. XXXIX S. 293.

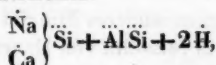
vorläufigen Messungen, die wir damit angestellt haben, nähern sich die Winkel sehr denen, die Haidinger bei dem Natrolith der Auvergne angegeben hat. Man kann daher sehr gut schon an den Winkeln, besonders der verticalen Prismen, den Natrolith von dem Mesolith aus Island unterscheiden, indem die stumpfe Seitenkante bei dem ersteren von 91° , bei dem letzteren von $91^{\circ} 35'$ ist; ein Unterschied, der bei der Glätte der Seitenflächen in der Regel nicht zu verkennen ist. Außerdem kommt der Natrolith nie, der Mesolith von Island stets in Zwillingkrystallen vor.

Der untersuchte Natrolithkrystall ist ganz unelektrisch; ebenso fanden wir auch in Uebereinstimmung mit Fuchs die Natrolithe von anderen Fundörtern, die wir untersucht haben: aus der Auvergne, vom Fassathal, von Jacoben bei Aufsig in Böhmen und von Brevig in Norwegen (den sogenannten Radiolith Esmark's); lauter Krystalle, die theils durch ihre bekannte Zusammensetzung, theils durch ihre deutliche Krystallform sich als Natrolith bewiesen; denn nach der chemischen Zusammensetzung müßte man vielleicht den Natrolith von Jacoben schon zum Mesolith rechnen, da er nach einer damit angestellten Prüfung schon eine ziemliche Menge Kalkerde enthielt. Indessen fanden wir auch den Mesolith vom Fassathal, der nach Fuchs 9,61 pCt. Kalkerde enthält, ganz unelektrisch; wir sind gewiss, ganz ähnliche Stücke gehabt zu haben, wie die, welche Fuchs untersucht hat, denn sie waren von derselben Beschaffenheit, wie er sie beschreibt, die Krystalle, in Rücksicht der Form nicht genau bestimmbar, excentrisch gruppirt, immer etwas geknickt und von röthlicher Farbe; auch enthielten sie nach einer chemischen Untersuchung viel Kalkerde. Ganz unelektrisch wurde ferner noch der Mesolith von Hauenstein befunden.

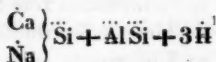
Sehr stark elektrisch verhielt sich dagegen der Mesolith und Skolezit von Island. Wir untersuchten die

von G. Rose beschriebenen Mesolithkrystalle ¹⁾, eine andere nicht weniger schön krystallisirte Varietät aus der Königlichen Sammlung und mehrere derbe Massen, die aus excentrisch zusammengehäuften faserigen Individuen bestanden, die auch öfter in ausgebildeten Krystallspitzen ausliefen ²⁾. Stets waren die freien oder divergirenden Enden antilog elektrisch, die verwachsenen oder convergirenden Enden analog elektrisch.

Aus dem Angegebenen scheint nun wohl hervorzugehen, dafs der grösste Theil des Mesoliths keine selbstständige Gattung bildet, sondern theils zum Natrolith, theils zum Skolezit gehört, dafs es aber kalkhaltige Natrolithe, sowie natronhaltige Skolezite gebe. Genauere chemische Untersuchungen werden die kleinen Zweifel, die jetzt noch über den Wassergehalt des Mesoliths Statt finden, heben. Wahrscheinlich wird aber die allgemeine Formel für den Natrolith:



für den Skolezit:



- 1) Sie enthalten neben einer grossen Menge von Kalkerde Natron, denn wenn man die Krystalle in Chlorwasserstoffsäure legt, so bilden sich nach einiger Zeit in der entstandenen Gallerte Hexaëder von Chlornatrium. Diefs ist ein einfaches Mittel, wie man den Natrongehalt der durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbaren Silikate nachweisen kann, welches sich nicht nur bei den Zeolithen, sondern auch bei dem Phonolith und Basalt anwenden läfst, da man das Natron sonst nur durch eine mühsame Untersuchung finden kann.
- 2) Darunter auch ganz natronfreie Skolezite. Eine solche Varietät, die in dem Laboratorium des Prof. H. Rose von Hrn. v. Gülich untersucht wurde, enthielt:

Kalkerde	13,68
Thonerde	26,22
Kieselsäure	46,76
Wasser	13,94
	<hr/> 100,60

seyn, so daß der ganze Unterschied in der chemischen Zusammensetzung, außer dem vorwaltenden Natron- oder Kalkerdegehalt, bei dem einen oder dem andern in dem einen Atom Wasser liegt, das der Skolezit gegen den Natrolith mehr hat. Außerdem trennen Krystallform und elektrisches Verhalten ¹⁾, anderer Charaktere, wie des specifischen Gewichts, des Verhaltens vor dem Löthrobre u. s. w. nicht zu gedenken, beide Gattungen bestimmt von einander. Da nun Natrolith und Skolezit nicht mehr zwei Species einer und derselben Gattung, des Mesotyps, ausmachen, wie man bisher annahm, so scheint es wohl zweckmäßig, um nicht den bekannten Haüy'schen Namen Mesotyp ganz fortfallen zu lassen, ihn für die Gattung Natrolith zu bestimmen und diesen Namen verschwinden zu lassen, da Haüy doch bei seiner Beschreibung den Natrolith vorzugsweise berücksichtigt hat, und dieser Name eigentlich eine gleiche Bedeutung hat mit dem des Sodaliths, der ein ganz anderes Mineral ist. Welche Bewandniß es mit dem Mesolith von Hauenstein habe, muß noch dahingestellt bleiben. Der chemischen Zusammensetzung nach, paßt er vollkommen zum Skolezit, aber die nach Haidinger verschiedene Krystallform ²⁾, sowie sein gänzlicher Mangel an Elektricität trennen ihn bestimmt davon. Wahrscheinlich bildet er eine Gattung für sich.

Der Skolezit hat demnach Eine elektrische Axe, die mit der Hauptaxe seines vertikalen Prisma zusammenfällt, und das Ende, an welchem sich die vorderen schiefen Prismen finden, oder das freie divergirende Ende (denn er kommt stets nur in excentrisch zusammengehäuften Krystallen vor) ist antilog, das aufgewachsene, convergirende

1) In der zweiten Ausgabe von Mohs Mineralogie ist irriger Weise der Natrolith (prismatische Kuphonspath) als pyroelektrisch angegeben, Th. II S. 261.

2) An den Stücken der Königlichen Sammlung kann man nur so viel erkennen, daß die Form dieses Mesoliths nicht mit der des Skolezits übereinstimmt.

Ende analog elektrisch. Die Vertheilung der Elektrizität ist demnach ganz wie beim Turmalin und Kieselzinkerz ¹⁾. Da aber die Krystalle, wie früher gezeigt ist, stets Zwillingskrystalle sind, und an den Enden jedes dieser Krystalle sich die Flächen der entgegengesetzten Enden des einfachen Krystalles vereinigt finden, so kann man fragen, wie die Vertheilung in dem einfachen Krystall ist. Erschiene sie auch hier wie im Turmalin, so kämen bei dem Zwillingskrystall an beiden Enden positive und negative Elektrizität zusammen, die sich aufheben müßten. Es scheint hier kein anderer Ausweg möglich zu seyn, als anzunehmen, daß die einfachen Krystalle, die man bis jetzt nie beobachtet hat, unelektrisch sind, die Elektrizität bei dem Skolezit erst durch die Zwillingbildung entsteht, und der Zwillingskrystall sich nun in Rücksicht der Vertheilung der Elektrizität wie ein einfacher Krystall verhält. Daraus folgt nicht, daß wenn man bei dem Skolezit durch Abschleifen den einen Krystall ganz fortschafft, der andere nun unelektrisch würde, und ebenso wenig, daß alle Zwillingskrystalle anderer Mineralien elektrisch wären. Weder das eine noch das andere ist der Fall, wovon wir uns übrigens durch besondere Versuche überzeugten.

4. Axinit.

Der Axinit ist, wie bekannt, 1- und Igliedrig und kommt in sehr ausgezeichneten Krystallen im Dauphiné vor. Dergleichen Krystalle haben wir vorzugsweise zu unseren Untersuchungen benutzt. Die Krystalle, 15 an der Zahl, hatten im Allgemeinen die Taf. IV Fig. 13 dargestellte Form. Zwei davon konnten nicht deutlich elek-

1) In der Art, wie die Krystalle der drei Gattungen aufgewachsen erscheinen, verhalten sie sich aber sehr verschieden. Der Turmalin ist ebenso häufig mit dem analogen als mit dem antilogen Pol, und selbst bei einer und derselben Druse aufgewachsen. Das Kieselzinkerz ist immer mit dem antilogen Pol, zuweilen nur seitlich, nie mit dem analogen Pol, der Skolezit nie mit dem antilogen Pol aufgewachsen.

trisch gemacht werden, darunter ein um und um ausgebildeter Krystall. Die übrigen Krystalle wurden, nachdem sie 120 bis 130° erhitzt waren, deutlich, aber schwach elektrisch; jedoch blieb die erregte Elektricität sehr lange. Der Axinit wird aber leicht durch Reibung elektrisch, und verlangt daher ein sehr vorsichtiges Anlegen an den Stift des Elektroscoops. Es war nöthig, den Krystall während der Prüfung öfter durch die Flamme von Reibungselektricität zu reinigen, wodurch aber auch die angehäuften Pyroelektricität entfernt und der Zeitpunkt der deutlichen Anzeige weiter hinausgeschoben wurde. Diese Umstände erschwerten die Auffindung der Pole des Axinit. Stets aber fand sich ein antiloger Pol auf der kleinen gewöhnlich dreieckigen Fläche n (Taf. IV Fig. 13), ein analoger Pol unterhalb der stets sehr glänzenden Fläche s an der scharfen Ecke zwischen den Flächen u , x und dem hinteren P , und ein zweiter an der ihr parallelen oberen Ecke. Die Krystalle waren alle an einer Seite verbrochen, so daß sich unter ihnen keiner fand, welcher beide Flächen n zeigte, aber an einigen fand sich die linke obere, an andern die rechte untere, und beide waren stets antilog elektrisch; im Allgemeinen die antilogen Pole stärker als die analogen Pole. Hieraus folgt, daß der Axinit zwei elektrische Axen hat, die von der oberen linken Fläche n nach der unteren rechten scharfen Ecke und umgekehrt von der unteren rechten Fläche n nach der oberen linken scharfen Ecke gehen. Die Flächen n enthalten die antilogen, die bezeichneten scharfen Ecken die analogen Pole. Die elektrischen Axen gehen also nicht durch den Mittelpunkt des Krystalls und fallen mit keiner krystallographischen Axe zusammen.

5. Borazit.

Der Borazit wird, wie Haüy entdeckt hat, sehr stark pyroelektrisch; die elektrischen Axen fallen mit den Eckenaxen des Hexaëders zusammen, und zwar enthalten, wie

schon Köhler ¹⁾) angegeben, die vier Hexaëderecken, an welchen sich die glänzenden Tetraëderflächen finden, die antilogen, die vier andern, die theils ohne, theils mit den matten Tetraëderflächen vorkommen, die analogen Pole.

Es wurden 13 Krystalle von Lüneburg, bei welchen theils die Hexaëder-, theils die Dodecaëderflächen vorherrschten, und zwei Krystalle von Segeberg untersucht. An allen Krystallen fanden sich die Pole nach der obigen Regel vertheilt.

Dr. Hankel hat am Borazit aufer diesen 4 Axen noch drei angegeben, die durch die Mitte der diametralen Endflächen oder durch die diametralen Octaëderecken gehen sollen ²⁾). Zur Prüfung dieser Angabe untersuchten wir zuerst einen Borazitwürfel von $5\frac{1}{4}$ Linien Durchmesser auf der Mitte zweier diametralen Würfelflächen bei Erkaltung. Es fand sich an beiden Stellen starke positive Elektricität, aber diese konnte durch momentanes Bestreichen mit der Flamme sofort entfernt werden. Dafs dieses Bestreichen nicht erregend wirkte, war an dem kalten Krystalle untersucht worden. An zwei andern Krystallen mit vorherrschenden Dodecaëderflächen wurde, wie in der Abhandlung näher angegeben ist, die Elektricität aller abgestumpften Octaëderecken geprüft, nach welcher Untersuchung diese Elektricität einer Anhäufung und keiner selbstständigen Entwicklung an den bezeichneten Stellen zugeschrieben werden mufs.

Am angeführten Orte hat Herr Dr. Hankel ferner angegeben, dafs die Elektricitäten, welche die Ecken des Borazitwürfels entwickeln, nicht von der Art der Wärmebewegung allein abhängig sind, sondern auch von den Temperaturgränzen, zwischen welchen dieselbe Statt findet. Eine gewisse Ecke z. B., die von 16 bis 69° erhitzt, positiv elektrisch war, zeigte sich von 69° an weiter erhitzt negativ. Ein ähnlicher Polaritätswechsel wurde

1) Poggendorff's Ann. Bd. XVII S. 150.

2) Poggendorff's Ann. Bd. L S. 482.

bei Abkühlung des Borazits bemerkt. Dafs ein Wechsel der Polarität des Krystalls ohne vorangehenden Wechsel der Wärmebewegung Statt findet, ist eine so neue Thatsache, eine so unvereinbare mit der ganzen bisherigen Kenntnifs der Pyroelektricität, dafs sie nur nach sorgfältigster Prüfung hätte angenommen werden können. Bei den vielen Versuchen, die wir zur Ermittlung der Pole des Borazits angestellt hatten, war kein Wechsel der Polarität bemerkt worden, obgleich die Krystalle bis 110° R. erwärmt und bis zur vollständigen Erkaltung untersucht worden waren. Es wurde nun der leicht erregbare Würfel von $5\frac{3}{4}$ Linien Durchmesser in den mit Schrot gefüllten Tiegel gelegt, so dafs eine Ecke desselben mit einer glänzenden Tetraëderfläche frei blieb. Das eine Ende eines Platindrahts wurde an den Stift des Elektroscoops befestigt, das andere Ende mit einer gläsernen Handhabe versehen, so dafs mit dem letzteren der Krystall an einer beliebigen Stelle berührt und so die Elektricität dieser Stelle geprüft werden konnte. Es ist dies die von Dr. Hankel überall bei seinen pyroelektrischen Versuchen befolgte Methode, nur hat derselbe den Krystall frei auf einem Bleche stehen lassen, statt dafs er hier in das Schrot versenkt war. Das Schrot wurde durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge langsam erwärmt. Bei dieser Erwärmung, die bis 202° R. getrieben wurde, gab die freie Ecke des Krystalls nur negative, bei der nachfolgenden Abkühlung nur positive Elektricität zu erkennen, obgleich die Untersuchung von Secunde zu Secunde fortgesetzt wurde. Diese Prüfung wurde zu wiederholten Malen mit demselben Erfolge angestellt. Die Anzeigen der Elektricität waren im Allgemeinen schwach, und zu Ende der Erwärmung, wo die Temperatur sehr langsam stieg, wie zu Anfange der Erkaltung, verschwindend. Um dem Einwurfe zu begegnen, dafs dieser besondere Krystall keinen Polwechsel besafs, oder dafs die dazu nöthige Temperatur (die Hitze durfte des Schrotes und

Thermometers wegen nicht über 210° gebracht werden) noch nicht erreicht worden war, wurde der Krystall bei 200° mit der Zange aus dem Tiegel gehoben und bei Abkühlung in freier Luft untersucht. Hier zeigte sich die von Hankel beschriebene Erscheinung in hohem Grade. Jede Würfecke mit glänzender Tetraëderfläche war stark negativ, jede Würfecke mit matter positiv elektrisch, und beide Elektricitäten gingen nach kurzer Zeit durch Null in die entgegengesetzten, also die den bezeichneten Stellen nach dem Gesetze zukommenden, über. Diese Umkehrung der gesetzlichen Polarität bei plötzlicher Erkaltung nach starker Erwärmung ist bei allen vorliegenden Exemplaren bewirkt worden, aber mit gröfserer oder geringerer Leichtigkeit. Die undurchsichtigen Exemplare mit rauher Oberfläche zeigten sie nach Erhitzung bis 130° R., die mit glatten Flächen mußten bis 180° erwärmt werden, und die durchscheinenden Krystalle entwickelten, selbst nach Erhitzung bis 205° , die anomale Elektricität sehr schwach, während die folgende gesetzmäßige mit grofser Intensität eintrat. An einem schwach durchscheinenden Borazitdodecaëder mit stark glänzenden Flächen konnte an den unabgestumpften Würfecken keine Umkehrung hervorgebracht werden; doch war dieser Krystall im Allgemeinen schwer erregbar. Bei keinem Krystall ist ein wiederholter Wechsel vorgekommen; wenn die normale Elektricität eingetreten war, blieb sie bis zum vollständigen Erkalten bei. Es wurden einige Exemplare auf die in der Einleitung angegebene Weise beim Erhitzen untersucht, ohne dafs ein anomales Verhalten beobachtet wurde. An einem Dodecaëder z. B. gab eine glänzende Tetraëderfläche nach heftigster Erhitzung der diametralen Fläche einige Secunden hindurch negative Elektricität, die durch Null in die positive überging, und diese hielt bis zur vollständigen Erkaltung an, ganz wie es das Gesetz verlangt. — Aus diesem Allen geht hervor, dafs die bemerkte Anomalie nicht der Pyro-

elektricität zugehört, sondern nur scheinbar ist und von einer übersehenen in der Masse des Krystalles stattfindenden Wärmebewegung herrührt. Die Erscheinung kann zuerst eintreten, wenn der Krystall an seiner Oberfläche die Wärme besser leitet, als im Innern, und die Erhitzung nicht die ganze Masse desselben zu einer constanten Temperatur gebracht hat. Alsdann wird der Krystall, wenn er an das Elektroskop angelegt wird, von einer Hülle umgeben seyn, die heißer ist, als das Innere desselben, und nach Aufsen erkaltend, die Masse nach Innen erwärmt. Auf diese Weise läßt sich die anomale Erscheinung leicht künstlich hervorbringen. Der Turmalin in natürlichem Zustande giebt dieselbe bekanntlich niemals; läßt man aber seine Endigungen an einer Oellampe anschmauchen, so zeigt er sie in einem hohen Grade. Ein schwarzer Turmalin, $5\frac{3}{4}$ Linien lang, $3\frac{1}{4}$ Linien dick, wurde an beiden Enden mit einer leichten Rußschicht bedeckt. Nachdem der analoge Pol desselben 30 Sekunden lang erwärmt worden war, gab er am Elektroskop eine Minute lang starke positive Elektricität, die allmähig bis 0 sank, und dann die normale negative Elektricität. Aehnliches zeigte der antiloge Pol. Bei diesen Versuchen ist der Erfolg abhängig von einer unvollkommenen Erwärmung des Krystalles; wurde jener Turmalin 2 Minuten lang in der Lichtflamme erhitzt, so zeigte er nichts Ungewöhnliches. Ohne Zweifel würde der Borazit unter den oben genannten Bedingungen die anomale Elektricitätsentwicklung zeigen, dieselbe kann aber an ihm noch auf andere Weise entstehen. Der große Borazwürfel wurde während 10 Minuten im Schrotbade bei einer Temperatur von 190 bis 200° erhalten, dann bei 190° aus dem Tiegel genommen und geprüft; er gab die anomalen Elektricitäten während $\frac{3}{4}$ Minute sehr stark, nach welcher Zeit sie in die gesetzmäßigen übergingen. Hier mußte das Umgekehrte des im vorigen Falle Angegebenen geschehen. Die Oberfläche des Krystalles erkaltete

hier sehr schnell, und wir hatten an das Elektroskop gleichsam eine kalte Krystallschale und einen heißen Kern angelegt. An jedem Punkte, wo der Krystall geprüft wurde, gab das Elektroskop die Differenz zweier entgegengesetzten Elektricitäten an, der Elektricität der sich erwärmenden Schale und der des erkaltenden Kerns ¹⁾. Am Anfange des Versuches, wo die Erwärmung der Schale schneller geschieht, als die Abkühlung des Kerns, überwiegt die elektrische Wirkung der ersten, tritt aber bald gegen die Wirkung der Erkaltung zurück, zumal da diese eine immer größer werdende Masse des Krystalls ergreift. Die sich erwärmende Schale des Krystalls kann nur dünn seyn, da es einer hohen Temperatur bedarf, damit die in ihr erregte Elektricität merklich werde; ein Borazitkrystall, noch so lange bei einer Temperatur unter 120° R. erhalten, giebt bei der Abkühlung keine andere Elektricität, als die gesetzmäßige. Wohl aber erscheint er dann bei dem ersten Anlegen an das Elektroskop fast unelektrisch, ganz wie es beim Topas, Turmalin, Axinit nach der stärksten Erhitzung der Fall zu seyn pflegt. Diefs bekannte Verhalten der letztgenannten Krystalle hat man so gedeutet, daß die Elektricität sich erst anhäufen müsse, um das Elektrometer zu afficiren. Daß diefs nicht der

- 1) Wenn man die undurchsichtigen Krystalle zerschlägt, so erscheinen sie gewöhnlich im Innern faserig, und die Fasern stehen auf den äußeren Flächen senkrecht, eine Erscheinung, die Herr Prof. Weiss schon lange bemerkt hat. Diefs ist indessen nur eine Zufälligkeit bei der Krystallbildung, wie sie wohl öfter bei Krystallen Statt findet, und die nicht mit einer späteren Veränderung in der Lage der kleinsten Theilchen oder der chemischen Zusammensetzung zusammenhängt, denn die durchsichtigen und undurchsichtigen Krystalle zeigen, wie Rammelsberg (Poggendorff's Ann. Bd. XXXXIX S. 449) bewiesen hat, nur unmerkliche Verschiedenheiten im specifischen Gewicht und in der chemischen Zusammensetzung. Man findet aber öfter in den undurchsichtigen Krystallen einen stärker durchscheinenden Kern, welches der erste Anschufs war, um den sich dann der spätere gelegt hat, was wohl zur Vermehrung der oben angegebenen Erscheinung beitragen kann.

Hauptgrund sey, erhellt daraus, dafs wenn man in einer späteren Phase der Abkühlung einen Turmalin durch die Flamme von der angehäuften Elektrizität säubert, die elektrische Anzeige zwar geschwächt, aber nie so schwach wird, wie zu Anfang des Versuchs, wo doch die Elektrizitätserregung am stärksten seyn mußte. Es findet also bei allen Krystallen in dem angeführten Falle ein anfängliches Verstecken der Elektrizität des Krystallkerns durch Entgegenwirken der Elektrizität der Schale Statt, eine Erscheinung, die sich bei dem Borazit, zufolge seiner besonderen Oberflächenbeschaffenheit und leichten Erregbarkeit, nach starker Erhitzung zu einer völligen Umkehrung der normalen Elektrizität steigert.

6. Rhodizit.

Der Rhodizit kommt in seiner Form und in seinem elektrischen Verhalten mit dem Borazit ganz überein. Die Krystalle sind Combinationen des Dodecaëders mit dem glänzenden Tetraëder, 1 bis 2 Linien groß, und werden deutlich, wenngleich im Allgemeinen wohl etwas schwächer als der Borazit, pyroelektrisch. Die Pole liegen ebenfalls in den dreiflächigen oder Hexaëderecken des Dodecaëders, die mit den (glänzenden) Tetraëderflächen versehenen werden antilog, die unabgestumpften analog elektrisch, wie es schon G. Rose bei der Bekanntmachung des Rhodizits angeführt hat ¹⁾.

Der Rhodizit hat also auch, wie der Borazit, vier elektrische Axen, die mit den Eckenaxen des Hexaëders zusammenfallen.

b. Central-polarische Krystalle.

1. Prehnit.

Die Krystallform des Prehnits ist ein rhombisches Prisma von nahe 100°, das an den Enden mit der geraden Endfläche begrenzt und an den scharfen Seitenkanten mehr oder weniger stark abgestumpft ist, Taf. IV Fig. 14.

1) Reise nach dem Ural und Altai, Th. I S. 469.

Gewöhnlich ist das Prisma niedrig und tafelartig, wie besonders bei den Krystallen von Bourg d'Oisans im Dauphiné, seltener sind die Flächen des Prisma etwas gröfser, wodurch die Krystalle säulenförmig werden, wie zu Ratschinges in Tyrol. Sehr selten sind aber die Krystalle glattflächig, die kleineren tafelartigen Krystalle sind auf den Flächen des Prisma horizontal gestreift, die gröfseren erscheinen gewöhnlich als eine Zusammenhäufung vieler Krystalle, bei welchen die Axen, die den kürzeren Diagonalen der Basis parallel sind, divergiren, was oft so stetig geschieht, dafs die stumpfen Seitenkanten einen vollkommenen Bogen beschreiben. Diefs Aufblättern der Krystalle, wie man diefs Verhalten auch nennt, geschieht oft nach beiden Enden der kürzeren Diagonale, so dafs in diesem Fall auf der geraden Endfläche des Krystalls, oder vielmehr der Zusammenhäufung, eine grofse, der längeren Diagonale entsprechende Vertiefung entsteht. Die Krystalle von Ratschinges sind glattflächiger, zeigen aber ebenfalls eine Anlage zu einem solchen Aufblättern.

Außerdem findet sich der Prehnit auch kugelig und nierenförmig; die Oberfläche dieser Massen ist gewöhnlich rauh und oft ganz drusig, und das Innere besteht aus faserigen oder stängeligen Zusammensetzungsstücken. Bei dem nierenförmigen Prehnit von Dumbarton sind die Individuen noch deutlich erkennbar; die prismatischen Krystalle entstehen hier dadurch, dafs die Abstumpfungsflächen der scharfen Seitenkanten sehr grofs werden.

Die Pyroelektricität des Prehnits ist sehr ausgezeichnet. Da dieselbe bisher nur sehr unvollständig bekannt war ¹⁾, so sind in der Abhandlung die einzelnen Prüfungs-

1) Wir haben nur folgende Angaben über den Prehnit gefunden:

L'axe électrique passe par le centre du plan, qui soudivise la forme rhomboïdale diagonalement. (Haüy, tableau comparatif, p. 197.)

L'axe électrique est situé dans le sens de la petite diagonale du noyau (prisme droit rhomboïdal). (Haüy, traité de minéralogie, sec. ed. T. II p. 604.)

gen der Krystalle angegeben. Dieselben stimmten vollkommen mit einander überein und lehrten eine eigenthümliche bisher unbekannte Vertheilung der elektrischen Pole an Krystallen kennen. Bei den bisher aufgeführten Krystallen (den terminal-polarischen) mündete nämlich jede einzelne elektrische Axe an der Oberfläche des Krystalls, und es fand sich daher stets eine gerade Anzahl von Polen vor. Der Prehnit hingegen hat zwei gegen einander gekehrte elektrische Axen, deren analoge Pole zusammenfallen, und erscheint daher dreipolig. Die kurze Diagonale der Basis des Prisma giebt die Richtung beider Axen, deren gemeinschaftlicher analoger Pol in der Mitte liegt, während die zugehörigen beiden antilogen Pole an den Enden dieser Linie liegen. Da diese Vertheilung durch die ganze Masse des Krystalls geht, so müssen die scharfen Seitenkanten unelektrisch seyn; eine Abstumpfung der scharfen Seitenkante trifft immer den analogen Pol, eine Abstumpfung der stumpfen Kante nur dann, wenn sie durch die lange Diagonale der Basis geht. Wir nennen diese Art der pyroelektrischen Vertheilung central-polarisch.

2. T o p a s.

Es wurden 28 Exemplare untersucht, zumeist brasilianische, wenige sibirische und sächsische. Die ersten waren am stärksten elektrisch, zwei sächsische und einer vom Ural waren es so schwach, daß sie kaum eine Bestimmung zuließen. Die Krystalle hatten, bis auf zwei, nur Ein vollständig auskrystallisirtes Ende, am andern
Ende

Die elektrische Axe läuft nach Hrn. de Dré's Beobachtung durch den Mittelpunkt einer Ebene, welche mit der kurzen Diagonale der geschobenen vierseitigen Tafel parallel geht. (Hoffmann's Mineralogie, Th. II S. 225.)

Die elektrische Axe ist parallel der großen Diagonale der *P*-Fläche (der Basis des geraden rhombischen Prisma). (v. Leonhard's Oryktognosie, S. 471.)

Ende waren sie verbrochen. Wir suchten zuerst die elektrische Axe des Topases in der Säulenaxe zu bestimmen, konnten aber zu keinem Resultate kommen. Die Krystalle waren bis 130° oder 150° erhitzt, und dann bei Abkühlung untersucht worden; das auskrystallisirte Ende fand sich bei einigen Exemplaren positiv, bei andern negativ elektrisch, ohne dafs eine wesentliche Verschiedenheit in der Ausbildung dieser Enden bemerkt wurde. Ferner aber fand nicht überall ein Gegensatz zwischen den beiden Enden desselben Exemplars statt. Ein sehr ausgezeichneter brasilianischer Krystall, $12\frac{1}{2}''$ lang, gab an beiden Enden, die mit der einfachen 4flächigen Zuspitzung versehen waren, positive Elektricität, und dieselbe Elektricität an den stumpfen Seitenkanten der Säule; negative Elektricität war nur in zwei zufälligen Gruben an beiden Enden zu finden. Das andere an beiden Enden auskrystallisirte Exemplar, brasilianisch, 11 Linien lang, war an dem einen Ende negativ, an dem andern Ende (dessen Spitze zufällig abgesprengt war) gleichfalls negativ, und an den stumpfen Seitenkanten positiv elektrisch. Ein weißer Topas aus Nertschinsk, $5\frac{3}{4}''$ lang, an einem Ende mit den Flächen des horizontalen Prisma zugeschärft, war an der Zuspitzung positiv, an der andern durch den Bruch gebildeten Endfläche negativ, an den stumpfen Seitenkanten positiv elektrisch. Ein brasilianischer Topas mit 6flächiger Zuspitzung, $6\frac{3}{4}''$ lang, wurde an der Spitze negativ, an der entgegengesetzten Bruchfläche gleichfalls negativ, an den stumpfen Seitenkanten positiv. Diese Beispiele genügen, die Gesetzlosigkeit der elektrischen Vertheilung nach der Axe der Säule zu zeigen; zugleich war die Elektricität der Endspitzen nur schwach, während die der Seitenkanten verhältnißmäfsig stark auftrat. Hierdurch entstand die Vermuthung, dafs in der Säulenaxe des Topases keine elektrische Axe läge, und folgender entscheidende Versuch bestätigte dies vollkommen. Ein

14 $\frac{1}{2}$ ''' langer Krystall mit 4flächiger Zuspitzung wurde in der Richtung des Hauptbruchs in zwei Stücke gesprengt. Beide Bruchflächen, die, beiläufig bemerkt, vollkommen auf einander pafsten, zeigten sich bei Abkühlung negativ elektrisch; ein strenger Beweis, dafs diese Flächen, die normal gegen die Säulenaxe stehen, von keiner elektrischen Axe geschnitten werden. Derselbe Versuch an einem zweiten 11 $\frac{1}{2}$ ''' langen Exemplare wiederholt, gab dasselbe Resultat, ein gleiches elektrisches Verhalten der beiden Bruchflächen des senkrecht gegen die Säulenaxe zersprengten Krystalls.

Die elektrischen Axen des Topases liegen also in der Ebene der vollkommenen Spaltungsfläche, und schon die oben angeführten Versuche lehrten dieselben näher kennen. Es ist nämlich angeführt worden, dafs die stumpfen Seitenkanten der Säule sich in elektrischer Beziehung gleich verhielten. An den scharfen Seitenkanten ist dies nicht der Fall. Zu Anfange der Abkühlung des Krystalls sind die scharfen Kanten unelektrisch, und in einem späteren Zeitpunkte theilen sie gewöhnlich die Elektrizität der stumpfen Kanten, an den Enden oft auch die Elektricitäten der Endflächen. Es zeigt sich diese Elektrizität der scharfen Kanten als eine zufällige von einer Anhäufung herrührende, da sie immer schwächer ist als die ursprüngliche der wirklichen Pole, und sich leicht durch Bestreichen mit der Flamme entfernen läfst. — So bleibt also nur übrig, die Elektrizität des Topases central-polarisch anzunehmen, so wie sie am Prehnite aufgezeigt wurde.

Der Topas hat *zwei* gegen einander gekehrte elektrische Axen, die in der Richtung der kurzen Diagonale der Basis des Prisma liegen. Die beiden *analogen* Pole der Axen fallen in der Mitte der Diagonale zusammen, die beiden *antilogen* Pole liegen in den diametralen stumpfen Seitenkanten des Prisma.

Zur Prüfung dieses Gesetzes wurden folgende Ver-

suche angestellt. Ein 4 flächig zugespitzter brasilianischer Topas, 7''' lang, zeigte sich an der Zuspitzung und dem entgegengesetzten verbrochenen Ende analog, an den stumpfen Seitenkanten antilog elektrisch. Derselbe wurde parallel einer Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante so weit abgeschliffen, daß die Abstumpfungsfläche bis zur Mitte des Krystalls reichte, so daß er ein 3seitiges Prisma mit einer stumpfen Seitenkante und zwei scharfen Seitenkanten darstellte. (Es ist hier überall, der Kürze wegen, auf die Zuschärfungen der scharfen Säulenkanten keine Rücksicht genommen.) Die angeschliffene und polirte Fläche war in ganzer Ausdehnung stark analog elektrisch, die stumpfe Seitenkante antilog; beide scharfe Kanten waren gänzlich unelektrisch.

Ein Topas von $9\frac{1}{2}$ ''' Länge, der am auskrystallisirten Ende analog, an dem entgegengesetzten verbrochenen Ende eben so, und an den stumpfen Seitenkanten antilog war, wurde mit einer künstlichen Fläche versehen, welche eine scharfe Seitenkante abstumpfte. An dieser Fläche war, ihrer ganzen Länge nach, schwache, aber deutliche analoge Elektrizität merkbar.

Ein Bruchstück desselben Krystalls, 5''' lang, wurde an einer stumpfen Seitenkante durch eine künstliche Fläche abgestumpft. Diese Fläche war in ganzer Ausdehnung stark antilog elektrisch.

Diese Versuche bestätigen die angegebene Vertheilung der elektrischen Pole am Topase vollkommen; es läßt sich aus ihnen das elektrische Verhalten zerschnittener Topase folgendermaßen bestimmen. Eine Ebene, welche einer Seitenkante und der kurzen Diagonale der Basis parallel geht, Fig. 17 Taf. IV, theilt den Topas in zwei dreipolige Stücke. Die beiden durch den Schnitt gebildeten Flächen sind analog elektrisch. An dem kleineren Stücke sind die beiden neugebildeten Seitenkanten antilog elektrisch. Eine Ebene der langen Diagonale und einer Seitenkante parallel, Fig. 15 Taf. IV, theilt

den Topas in zwei Stücke, von welchen das kleinere zweipolig, das gröfsere dreipolig ist. Die beiden durch den Schnitt gebildeten Flächen sind entgegengesetzt elektrisch, die künstliche Fläche an dem kleinen Stücke ist analog, an dem gröfsern antilog elektrisch. Geht die Theilung durch die lange Diagonale der Basis, Fig. 16 Taf. IV, so sind beide Stücke zweipolig, beide künstliche Flächen analog elektrisch. Eine beiden Diagonalen parallele Fläche giebt zwei Stücke, an welchen die elektrische Vertheilung dieselbe ist, wie am ganzen Krystalle.

Ein vollkommen gleichmäfsig ausgebildeter Topas, die vierseitige Säule mit den 4flächigen Endigungen, würde sich folgendermassen pyroelektrisch verhalten. Beide Endigungen würden unelektrisch seyn; die antiloge Elektricität würde auf den stumpfen Seitenkanten der Säule nach ihrer ganzen Ausdehnung auftreten, von dort auf den Seitenflächen schnell abnehmen, und gegen die scharfen Seitenkanten hin wie auf diesen selbst verschwinden. Analoge Elektricität dürfte auf der ganzen Oberfläche des Krystalls nicht zu finden seyn. Von diesem normalen Verhalten weichen die Topase vielfältig ab. Verletzungen an der scharfen Seitenkante werden nach obigem Schema ein Hervortreten von analoger Elektricität, Verletzungen der stumpfen Kante ein stärkeres Auftreten von antiloger Elektricität an den verletzten Stellen veranlassen. Die Endkanten selbst nehmen Elektricität von den ihnen zunächst liegenden elektrischen Stellen auf, die Endspitze, gewöhnlich abgestumpft, entwickelt selbst schwache analoge Elektricität. Ist eine Bruchfläche da, so entwickelt diese in der langen Diagonale analoge Elektricität, die, wenn sie zuweilen auf der Fläche, wegen zu grofser Nähe der stumpfen Ecken, nicht merklich ist, jedenfalls den elektrischen Zustand der nächsten Kanten verändert. Nimmt man hierzu, dafs die Pyroelektricität des Topases im Allgemeinen schwach ist, und bei vielen Exemplaren eine Anhäufung der entwickelten

Elektricität nöthig macht, um am Elektroskop merklich zu werden, so dürfen mannigfache scheinbare Abweichungen von der regelrechten Vertheilung der Pole nicht weiter auffallen. Durch Spalten des Krystalls, oder durch Anschleifen künstlicher Flächen wird man stets auf die wirkliche Polarität des Topases hingewiesen.

Historisch ist noch zu bemerken, daß Canton, Haüy, Forbes und Hankel die beiden Hauptpole des Topases in die Endigungen der Säule gelegt haben. Hankel hat außerdem ganz neuerlich vier schwächere Pole angenommen, von welchen zwei gleiche in den stumpfen, die andern beiden in den scharfen Seitenkanten liegen sollen ¹⁾. Erman hat über die Pyroelektricität des Topases wörtlich angegeben: »Die Eine Thätigkeit ($-E$) herrscht in der Axe und den Parallelen mit der Axe; die Andere ($+E$) hat ihre Richtung senkrecht auf die Axe, und ihr Sitz ist überall an der perimetrischen Oberfläche aller Seitenflächen ²⁾.« Hiermit ist wohl zuerst ausgesprochen worden, daß die elektrische Axe des Topases nicht in der Säulenaxe liegt.

B. Pyroelektrische Krystalle, an welchen die elektrischen Axen nicht bestimmt wurden.

Diese sind Titanit, Schwerspath und Bergkrystall, von welchen Krystallen die elektrische Prüfung in der Abhandlung angegeben ist.

C. Krystalle, an welchen keine Pyroelektricität merklich wurde.

Amethyst. Ein Krystall. Ein Geschiebe. Erwärmung 140° R.

Analcim. Drei aufgewachsene Krystalle. Erhitzung in der Flamme.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LVI S. 44.

2) Abhandl. d. mathem.-phys. Klasse d. Acad. d. VViss. 1829, S. 41.

Beryll. Drei gelbe Krystalle. Ein grüner Krystall.
Erwärmung 130°.

Brookit. Ein Krystall. 70°.

Cölestin (schwefels. Strontian). Ein Krystall 80°.

Diamant. Ein Krystall. 130°.

Dichroit. Ein Krystall. Ein Geschiebe.

Diopsid. Zwei Krystalle. 130°.

Feldspath. Zwei Zwillingkrystalle von Baveno.

Flusspath. Drei rothe Krystalle. Ein blauer Würfel. 100°.

Granat. Ein Melanit, zwei Grofsulare, drei rothe Granaten. 150°.

Helvin. Ein Krystall. 180°.

Honigstein (Mellit). Zwei Krystalle. 75°.

Kalkspath. Vier Krystalle. 180°.

Natrolith. Vier Krystalle. Büschel von durchscheinenden divergirenden Nadeln.

Phenakit. Ein Krystall.

Pistacit. Drei Krystalle. 200°.

Rauschgelb. Zwei Exemplare. 70°.

Skapolith. Ein Krystall.

Schwefel (künstlicher). Zwei Krystalle. 70°.

Thompsonit. Drei Krystalle. 70°.

Vesuvian (Idocras). Zwei Krystalle. 130°.

Weisbleierz (kohlen-saures Blei). Ein Krystall. 70°.

Von dem Brewster'schen Verzeichniß sind daher nur Skolezit, Mesolith (zum Theil), Schwerspath und Quarz pyroëlektrisch gefunden worden.

II. Ueber die Wirkungen der farbigen Strahlen auf das Jodsilber; von Ludwig Moser.

Hr. John Herschel hat in dem Februarheft des *Philosophical Magazine* von diesem Jahre gegen meine Untersuchungen über den Einfluß farbiger Gläser auf das Silberjodid bemerkt, daß man sich der prismatischen Farben der Sonne, wie er es gethan, bedienen müsse, da er nicht zu oft wiederholen könne, wie die farbigen Gläser zu Irrthümern und Verwirrung leiteten. Als Beweis dafür führt Hr. Herschel an, daß die Resultate, welche von mir bei der Anwendung grüner und gelber Gläser gefunden worden, Demjenigen, der sich der prismatischen Farben bedient habe, vollkommen unverständlich seyen.

Die Untersuchungen mittelst farbiger Gläser bilden das Fundament meiner Untersuchungen über das Licht; ich kann es also nicht gleichgültig ansehen, noch darf ich es des wissenschaftlichen Publicums wegen, wenn diese Untersuchungen durch einen berühmten Gelehrten mehr als in Zweifel gestellt werden. Ich werde sie vielmehr gegen die Vorwürfe desselben zu schützen haben, und das würde nicht schwer seyn, wenn diese Vorwürfe nicht den Charakter großer Unbestimmtheit an sich trügen. Nichts destoweniger hoffe ich die Sache durch folgende drei Behauptungen zu erledigen, die ich erweisen werde.

1) Die farbigen Gläser haben mich zu keinem Irrthum verleitet, und ich habe sie so angewandt, daß sie mich auch zu keinem verleiten konnten.

2) Die Farben des prismatischen Spectrums liefern keine anderen Resultate als die farbigen Gläser.

3) Die Art, wie Hr. Herschel das Spectrum benutzt, ist für meine Versuche nicht brauchbar.

ad 1. In dem Aufsatz über das Latentwerden des Lichts habe ich den Satz bewiesen, daß alle farbigen Strahlen auf das Jodsilber im Wesentlichen gleich wirken, und daß sie sich nur in der Zeit unterscheiden, innerhalb welcher dieser oder jener Effect erreicht wird. Ich werde die Beweise dieses Satzes hier nicht wiederholen, da über dessen Richtigkeit wohl kein Streit stattfinden dürfte. Statt dessen werde ich einiges über die Zeit sagen, in welcher die verschiedenfarbigen Strahlen das Chlorjodsilber in jenes Stadium zersetzen, welches Daguerre zur Hervorbringung seiner Bilder gebraucht. Eine dem Chlorjod ausgesetzte Silberplatte gab, nachdem sie acht Secunden in der Camera obscura gewesen, ein vollständig entwickeltes Bild. Als hierauf ein violettes Glas zwischen Linse und Silberplatte eingeschaltet worden, betrug dieselbe Zeit 30 Secunden, bei einem grünen Glase 30 Minuten, bei einem gelben 2 Stunden, und bei eingeschaltetem rothen Glase war in 6 Stunden noch kein hinreichend entwickeltes Bild erlangt. Setzt man also die Zeit, ohne Anwendung eines farbigen Glases, = 1, so war sie bei angewandtem

violetten Glase	=	3,75
grünen -	=	225
gelben -	=	900
rothen - (mindestens)	=	2700

Das violette Glas war intensiv gefärbt, das grüne sehr dunkel, das gelbe Glas ein sehr helles, und das rothe von einer lebhaften Farbe.

Man könnte über die voranstehenden Beobachtungen bemerken, daß die gewählten farbigen Gläser kein homogenes Licht durchgelassen, daß auch das gelbe und rothe Glas die sogenannten wirksamen Strahlen nicht ganz absorbirt hätten, und daß auf Rechnung dieser letzteren ihre Wirkung zu schreiben sey. Wie wird man es dann aber erklären, daß die grünen, gelben und rothen Gläser die weitere Wirkung auf das Silberjodid,

vom Daguerre'schen Stadium ab, gerade am kräftigsten hervorbringen und mit größerer Energie als die blauen und violetten? Wenn irgendwo, so ist es hier nöthig, die Erscheinungen in ihrer Totalität zu betrachten, wenn man sich über ihren Werth nicht täuschen will. Das Jod- oder Chlorjodsilber wird von Licht irgend welcher Farbe nicht bloß geschwärzt, sondern von hier ab weiter verwandelt; das geschwärzte Jodid wird nach und nach wieder farbig, und hier sind es dann die Strahlen geringerer Brechbarkeit, welche die wirksamsten sind. Könnte man sich eine präzise Vorstellung darüber bilden, was überhaupt unter Intensität bei Strahlen verschiedener Farbe zu verstehen sey, so würde der in Rede stehende Satz möglicherweise so lauten: Wenn verschiedenfarbiges Licht in gleicher Intensität auf das Jodid wirkt, bis dasselbe einen bestimmten Grad von Veränderung erfahren, so sind die Zeiten für alle Lichtarten gleich, obgleich die vorangehenden Grade der Wirkung in sehr ungleichen, von der Farbe des Lichts abhängigen Zeiten erreicht wurden. Ich gestehe jedoch, daß ich mir keinen Vergleich der Intensität zwischen verschiedenfarbigen Strahlen denken kann. Auf das Auge ist dabei vollends nicht zu rechnen; denn obgleich es solche Intensitäten mit einander vergleicht, so sind seine Aussagen ganz unzuverlässig, und hängen von der individuellen Beschaffenheit der Retina ab. Hierüber genügt die Beobachtung, die ich bei mir und Anderen in einem auffallenden Grade gemacht habe, daß wenn durch ein gewöhnliches gelbes Glas gesehen wird, die Gegenstände, z. B. der Himmel, positiv heller zu seyn scheinen. Hieraus erkennt man hinreichend, daß das Auge nicht im Stande sey, ein begründetes Urtheil über die Intensität verschiedenfarbiger Strahlen abzugeben.

Ich wende mich zu den Versuchen, durch welche ich die verschiedenen Farben in ihrer Wirkung auf das Jodsilber unterschieden habe. Läßt man eine jodirte

Silberplatte nur $\frac{1}{80}t$ in der Camera obscura (wo t die Zeit für das gewöhnliche Daguerre'sche Bild bedeutet), und bringt sie hinter einem rothen Glase einige Minuten in die Sonne, so entsteht ein Bild, und zwar ein negatives, d. h. wo das hellste der Objecte dunkel erscheint und umgekehrt. Ist noch kein sichtbares Bild entstanden, so werden es die Quecksilberdämpfe hervortreten lassen, wie das Hr. E. Becquerel zuerst beobachtete. Wollte man hier sagen, das rothe Glas lasse kein homogenes Licht durch, absorbire nicht alle sogenannten wirksamen Strahlen? Allein die gelben, grünen, blauen und violetten Gläser zeigen die angegebene Wirkung nicht; sie lassen das Bild so wenig unter diesen Umständen entstehen, daß sie es vielmehr zerstören oder nivelliren (wie ich diesen Proceß zu nennen vorgeschlagen). Läßt man die Platte länger in der Camera obscura, $\frac{1}{20}t$ bis $\frac{1}{10}t$, dann nivelliren gelbe und grüne Gläser nicht mehr; sie wirken wie das rothe Glas im vorigen Fall. Die blauen und violetten Gläser aber nivelliren noch unter diesen Umständen; sie nivelliren das Bild, wenn die Platte die richtige Zeit t in der Camera obscura geblieben, ja sie nivelliren es, wenn die Platte sogar die zehn- und zwanzigfache Zeit t darin geblieben war und beim Herausnehmen also schon ein gut entwickeltes (negatives) Bild zeigt. In diesen Resultaten kann man wohl keine Gründe für den Vorwurf des Herrn Herschel finden; vielmehr erkennt man in ihnen einen einfachen Zusammenhang mit dem Phänomen der Brechbarkeit der Strahlen. Allerdings findet hierbei zwischen den farbigen Strahlen roth, gelb, grün einerseits, und blau, violett andererseits, *quantitativ* genommen, ein Sprung statt; denn die erstere Gruppe nivellirt schon nicht mehr, wenn das Stadium des Bildes $\frac{1}{10}t$, und die zweite nivellirt noch, wenn dessen Stadium schon $20t$ ist. Inzwischen ist ein ähnlicher Sprung zwischen Grün und Blau auch bei anderen Wirkungen auf das Jodsilber als den in Rede stehenden bekannt;

das *Sonnenspectrum* zeigt ferner denselben Sprung, wenn man es auf Jodsilber oder ähnliche Silberverbindungen wirken läßt, und endlich kommt etwas Analoges sogar beim Auge vor. Wenn man das prismatische Spectrum zu zeichnen versucht, wie ich es oft genöthigt war, so ist man in großer Verlegenheit die Gränze zwischen Roth, Orange, Gelb und Grün zu finden, und dieselbe Schwierigkeit findet bei der Gränzbestimmung zwischen Blau Violett statt. Es giebt für das Auge beim Spectrum nur eine scharfe, leicht anzugebende Gränze, und diese ist zwischen dem Blau und Grün, also gerade da, wo auch für das Jodsilber die scharfe Gränze liegt.

Das Voranstehende kann man noch in einem Punkte ergänzen. Es giebt nämlich farbige Gläser, die augenfällig kein homogenes Licht durchlassen, sondern verschiedene Strahlen aber mit einer vorherrschenden Färbung. Diese Gläser nun zeigen noch immer den Charakter, der den vorherrschenden Strahlen zukommt, nur nicht mehr so entschieden als die mehr homogenen Gläser derselben Art. Man wähle ein gelbes Glas, welches viel unzerlegtes Licht durchläßt, und also weißlichgelb erscheint — eine Glasart, die sehr häufig ist. Diese Gläser standen in meinen Versuchen den grünen Gläsern nach, d. h. sie nivellirten Bilder auf jodirten Silberplatten, welche die grünen Gläser hätten hervortreten lassen. An einem Tage, wo die nöthige Zeit in der Camera obscura für das gewöhnliche Bild auf Jodsilber 90 Secunden betrug, war in dem zehnten Theil dieser Zeit das Bild für das grüne Glas vorhanden, während es den $\frac{1}{5}$ ten bis $\frac{1}{6}$ ten Theil dieser Zeit bedurfte, damit das Bild unter dem weißlichgelben Glase nicht mehr nivellirt werde. Dieß Resultat stand nicht im Zusammenhang mit der Brechbarkeit. Als ich jedoch mehrere solcher gelben Gläser zusammenlegte und dadurch ein intensiveres Gelb hervorbrachte, erschien unter ihrem Einfluß das Bild schon, obgleich es nur $\frac{1}{11}$ t in der Camera obscura gelassen worden. Das Auge und die jodirte Silberplatte sind hier in

der vollkommensten Uebereinstimmung. Für beide verliert das gelbe Glas dadurch, daß es auch Strahlen anderer Farben durchläßt, den Charakter eines gelben Glases noch nicht; dieser Charakter tritt für beide nur nicht so rein hervor. Legt man mehrere solcher Gläser zusammen, wodurch die Absorption der übrigen Strahlen vollständiger wird, so entsteht ein reineres Gelb, für das Auge nicht minder als für die jodirte Silberplatte. Würde man viele derselben zusammenlegen, so würde das transmittirte Licht für beide Reagentien sich dem Roth beträchtlich nähern.

Man sieht hieraus, daß aus dem Umstande der nicht vollkommenen Homogenität des durch gefärbte Gläser gehenden Lichts noch keine Instanz gegen deren Brauchbarkeit und Anwendbarkeit zu entnehmen sey; diese Homogenität kann in einem beträchtlichen Grade fehlen, und man ist vor wesentlichen Irrthümern noch ganz sicher. Etwas anderes wird es, wenn man auf die angegebenen Zeiten $\frac{1}{30}t$, $\frac{1}{20}t$ u. s. w. ein absolutes Gewicht legen wollte, dann wären die Erinnerungen des Hrn. Herschel nöthig. Allein in dieser Weise ist es mir auch nicht beigefallen die gefundenen Resultate zu benutzen.

In meinem ersten Aufsatz über den Proceß des Sehens u. s. w. habe ich angegeben, daß ein aus der Camera obscura hervorgegangenes negatives Bild durch gelbe und grüne Gläser in ein positives Bild verwandelt werde, indem das geschwärzte Jodid wiederum in farbiges verwandelt wird, und das noch nicht afficirte sich dagegen schwärzt. Dieses Resultat ist es, von dem Hr. Herschel sagt, es sey für denjenigen vollkommen unverständlich (*perfectly unintelligible*), welcher die Wirkung der farbigen Strahlen am Prisma studirt habe. Hr. Herschel muß mir erlauben anzunehmen, daß dieser Vorwurf der Unverständlichkeit die Natur treffen solle, nicht meine Versuche. Denn diese sind vollkommen richtig. Eine Erklärung habe ich darüber nicht aufgestellt, und

die Frage nach der Verständlichkeit derselben also nicht angeregt. Diese positiven Bilder, welche ich damals nur unter den gelben und grünen Gläsern entstehen sah, habe ich in dem folgenden Aufsatz über das Latentwerden des Lichts auch *unter den übrigen farbigen Gläsern* hervorzubringen gelehrt. Diese Umkehrung des ursprünglich negativen Bildes in ein positives, ist folglich ein allgemeines Phänomen, das bestimmte Gesetze befolgt, die, wie ich zeigte, ebenfalls in einem einfachen Zusammenhang mit der Brechbarkeit der Strahlen stehen. Ich habe davon schon einige Anwendung gemacht, und werde in der Folge meiner Untersuchungen einen beträchtlichen Gebrauch davon machen. Da nun farbige Gläser aller Art die Umkehrung des negativen Bildes in ein positives bewirken, so ist es *a priori* schon unmöglich, daß diese Umkehrung durch die prismatischen Farben gar nicht zu erreichen seyn sollte, wie Hr. Herschel zu glauben scheint, und so denke ich, daß meine Versuche durch sich selbst gerechtfertigt seyen. Ich will auch gleich anführen, daß die prismatischen Farben in dieser Beziehung in der That nichts anderes ergeben als die farbigen Gläser. Versichern kann ich ferner, daß man, bei zweckmäßigem Operiren, aus den ästhetisch unbrauchbaren negativen Bildern solch vollendete positive Bilder erhalten könne, daß wenn sie sich den ersten Erfindern der Daguerreotypie ergeben hätten, es sehr zweifelhaft wäre, ob wir nicht die wichtige Entdeckung des Quecksilberdampfs dafür eingebüßt hätten. Ja, um Hrn. Herschel über diese positiven Bilder, die mir einen so harten Tadel zugezogen, vollkommen zufrieden zu stellen, führe ich aus später mitzutheilenden Untersuchungen schon hier an, daß es mir gelungen ist, eine Art dieser positiven Bilder zu entdecken, *die so vollständig den gewöhnlichen, durch Quecksilberdampf gewonnenen Bildern gleicht*, daß ich zu behaupten nicht anstehe, es wird schwer seyn, sie von einander zu unter-

scheiden, obgleich die meinigen blofs durch Licht, ohne irgend einen Dampf hervorgebracht werden.

Durch das Vorhergehende ist meine erste Behauptung erwiesen, dafs die farbigen Gläser mich nicht verleitet haben, Irrthum und Verwirrung in die Wissenschaft zu bringen, aus dem einfachen Grunde, weil ich sie so benutzte, dafs eine solche Fatalität unmöglich wurde. Es ist mir nicht unbekannt, dafs farbige Gläser kein homogenes Licht durchlassen; allein es schien mir unbedenklich besser, diese bedeutenden, und nach meiner Ansicht unumgänglichen, Hülfsmittel nicht von der Hand zu weisen, und dafür die Versuche und Schlüsse lieber so einzurichten, dafs man von diesem Uebelstand unabhängig werde.

ad 2. Ich komme jetzt zum Beweise der Behauptung, dafs die Farben des Spectrums der Sonne keine anderen Resultate liefern als die der farbigen Gläser.

Mir selbst konnte darüber kein Zweifel bleiben; inzwischen bringt es das Gewicht einer solchen wissenschaftlichen Autorität, wie Hr. Herschel sie in Anspruch zu nehmen berechtigt ist, mit sich, dafs ich seinen desfallsigen Anweisungen Folge gab. Ich operirte also, und zwar so anhaltend als es die schönen Tage dieses Frühjahrs erlaubten, mit dem Spectrum in der finstern Stube. Ich konnte, dasselbe zu fixiren, einen Heliostat nicht anwenden; allein die getroffene Einrichtung hielt das Spectrum so fest, dafs in dieser Beziehung die Versuche nichts zu wünschen übrig lassen. Aufserhalb des Fensterladens befand sich nämlich ein Glasspiegel, der zwei, von Innen zu leitende Bewegungen, um eine horizontale und verticale Axe, hatte. Ein Theil des reflectirten Sonnenlichts, welcher für das Prisma nicht gebraucht wurde, ging durch zwei feine senkrecht auf einander stehende Ausschnitte, und bildete sie in einiger Entfernung auf einer schwarzen Tafel ab. Auf dieser letzteren waren zwei Linien verzeichnet, dem Bilde der

Ausschnitte entsprechend, und der Spiegel wurde nun so dirigirt, daß beide Arten von Linien sich deckten, oder vielmehr die gezeichneten Linien in der Mitte derselben standen. Abgesehen davon, daß man während der Versuche, obgleich sie um Mittag angestellt wurden, die Hände fast nicht von den Schrauben lassen konnte, entsprach die Vorrichtung ihrem Zwecke so wohl, daß man bloß durch Coincidenz der Linien das Spectrum nach mehreren Stunden wieder identisch auf die frühere Stelle werfen konnte. Das vom Spiegel reflectirte Sonnenlicht ging nun durch ein langes geschwärztes Rohr, das an beiden Enden mit Ausschnitten versehen war. Das Zimmer war gut verfinstert, und die Sonnenstrahlen außerdem noch durch mehrere schwarze, ausgeschnittene Schirme geleitet, um fremdes Licht abzuhalten. Das Prisma, worauf sie fielen, liefs zu wünschen übrig; es war zwar aus reinem Glase, aber nicht aus Flintglas, und hatte außerdem nur einen brechenden Winkel von 45° . Das Spectrum fiel in einer Entfernung, wo keine weiße Mitte mehr vorhanden war, auf die jodirte Silberplatte, und da diese als Spiegel wirkt, so war es leicht, ihr diejenige Stellung zu geben, worin sie die farbigen Strahlen so viel wie möglich senkrecht empfing. Das Spectrum erschien dem Auge an beiden Enden wohl begrenzt.

Diese Einrichtungen nährten anfangs in mir die Hoffnung, durch das Spectrum einige Fragen zu erledigen, die die farbigen Gläser nicht beantworten konnten; diese Hoffnung aber schwand schon nach den ersten Versuchen, und ich mußte es aufgeben, an dem Spectrum etwas Neues zu finden. Es zeigte sich nämlich bald, daß die prismatischen Farben, die ich vor mir hatte, viel weniger rein oder homogen seyen, als meine guten farbigen Gläser, und die feineren Versuche wiesen überall im Spectrum unzerlegtes oder blaues, violettes Licht nach (diese Lichtarten unterscheiden sich, wie ich schon früher einmal

anführte, am Jodsilber nicht hinlänglich). Aus dem, was ich vorher mitgetheilt, ergibt sich nämlich, daß ein Bild im Stadium $\frac{1}{10}t$ für die rothen, gelben und grünen Strahlen schon vorhanden ist, und von einer gleichmäßigen Beleuchtung mit Strahlen dieser Farben nicht mehr nivellirt werde. Die prismatischen Farben derselben Art ließen aber das Bild in diesem Stadium nicht hervortreten, mindestens mit keiner Sicherheit. Größtentheils wurde es nivellirt, sogar unter den rothen Strahlen und noch außerhalb derselben. Ueber dieses Nivelliren habe ich eine Bemerkung zu machen, die nicht übersehen werden darf, wenn man vor Täuschungen sicher seyn will. Wenn violettes, blaues oder unzerlegtes Licht ein Bild auf Jodsilber nivellirt, so geschieht das begreiflich nicht instantan, sondern bedarf nach Umständen einer gewissen Zeit. War die Platte dem nivellirenden Einfluß jener Strahlen nicht lange genug ausgesetzt gewesen, und bringt man sie in die Quecksilberdämpfe, so sieht man nachher eine eigenthümliche Art von schwarzem oder schwarzgrauem Bilde, auf dem diejenigen Theile, welche die stärkste Lichtwirkung erfuhren, am dunkelsten erscheinen. Diese Art Bilder kann mit keiner andern verwechselt werden, und giebt überall den deutlichen Beweis, daß die Platte einem nivellirenden Einfluß unterlag, und nicht lange genug unterlag.

Wenn ich ein Bild im Stadium $\frac{1}{10}t$ dem prismatischen Spectrum ausgesetzt hatte, und dasselbe nachgehends in die Quecksilberdämpfe brachte, so entstand entweder gar kein Bild, oder das so eben beschriebene, im Verschwinden begriffene. Dieses Resultat kommt gewiß zum Theil auf Rechnung dessen, daß ich die prismatischen Farben nicht unvermischt genug anwandte, und es wäre möglich gewesen, diesen Uebelstand durch feinere Oeffnungen und eine zweckmäßige Anwendung von Linsen sehr zu vermindern. Allein indem man sich durch solche Vorrichtungen einem einfachen Sonnenstrahl

nä-

nähert, vermindert man die Intensität der Farben sehr beträchtlich; man muß die Versuche mit ihnen der Zeit nach sehr ausdehnen, und das führt einen Uebelstand anderer Art herbei, die verlängerte Wirkung des Sauerstoffs. Der Sauerstoff der Luft macht, wie ich gefunden habe, die Effecte des sichtbaren Lichts zurückschreiten, und dieß ist um so mehr zu beachten, je früher die Stadien sind, in welchen das Bild sich befindet. Ich sah kein Mittel, dieser Alternative auf eine gehörige Weise zu entgehen, und so habe ich von feineren Versuchen am Spectrum abgestanden, und mich darauf beschränkt, meine Resultate an farbigen Gläsern zu bestätigen, welches dann auch vollkommen gelungen ist. Eine jodirte Silberplatte wurde nahe die richtige Zeit in der Camera obscura gelassen, und hierauf während 30 Minuten in's Spectrum gebracht. Unter den rothen, gelben und grünen Strahlen war hierauf das Bild (negatives) vollständig zu sehen, während es unter den blauen Strahlen nivellirt war, wie dieß die farbigen Gläser in derselben Art ergeben haben würden. War die Platte unter denselben Umständen nur 15 Minuten im Spectrum gewesen, so war nachher am Bilde noch nichts zu sehen; es entstand jedoch in dem Quecksilberdampf an denjenigen Stellen, welche von rothen bis inclusive grünen Strahlen getroffen worden waren. Da die Wirkung der Farben nach 15 Minuten noch nicht kräftig genug hervortrat, so wandte ich Chlorjod an, um dem Silber eine größere Empfindlichkeit zu geben. Die chlorjodirte Platte zeigte schon nach 10 Minuten deutliche negative Bilder unter rothen, gelben und grünen Strahlen, während blaue und violette Strahlen vollkommen nivellirt hatten. Versuche solcher Art habe ich mannichfach angestellt, und nichts anderes erhalten, als was die farbigen Gläser leichter und besser ergeben haben würden. Ich werde von ihnen nur noch zwei anführen, welche die Umkehrung eines negativen Bildes in ein positives beweisen. An einem Tage,

an welchem die richtige Zeit für das gewöhnliche Bild 7" betrug, liefs ich eine chlorjodirte Platte 64 Minuten in der Camera obscura, also eine 500 Mal längere Zeit. Der Erfolg war ein stark entwickeltes, aber durchaus negatives Bild, wo also die am stärksten afficirten Stellen schwarz erschienen. Diese Platte wurde nun 30 Minuten im Spectrum erhalten, und zeigte hierauf überall, selbst wo die blauen Strahlen hingefallen, ein schönes positives Bild, ganz wie die farbigen Gläser es geliefert haben würden. Das vorher geschwärzte Jodchlorür war wiederum in farbiges verwandelt worden. In einem andern Versuche blieb die Platte nur die gewöhnliche Zeit in der Camera obscura, und hierauf 20 Minuten im Spectrum. Der Erfolg war ein negatives Bild an den Stellen, welche die Einwirkung der rothen, gelben und grünen Strahlen erfahren hatten; das Bild war inzwischen so weit entwickelt, dafs es durch den Quecksilberdampf nunmehr in ein positives Bild umgewandelt wurde.

Es ist sonach erwiesen, dafs die farbigen Strahlen des prismatischen Spectrums keine anderen Resultate ergeben als ich sie aus den farbigen Gläsern abgeleitet habe. Nur zeigten sich jene Strahlen, mindestens innerhalb meiner Versuche, nicht einmal so homogen als Licht, welches durch die besseren unter den gefärbten Gläsern gegangen war. Das Gelb des prismatischen Spectrums verhielt sich ähnlich, wie Licht, welches durch das vorher beschriebene weifslichgelbe Glas gegangen; beide zeigten im Allgemeinen noch den Charakter der gelben Strahlen, nur so entschieden nicht, wie ihn ein besseres gelbes Glas, oder mehrere dieser weifslichgelben zusammengelegt, gezeigt haben würden.

Wie schon gesagt, zweifele ich nicht, dafs man, mit Aufopferung der Intensität, die Farben des Spectrums reiner und homogener haben könne; aber von der andern Seite ist es doch hier am Ort, die so sehr wichtigen Versuche Brewster's mittelst absorbirender Me-

dien nicht zu vergessen, die die Newton'sche Voraussetzung von einfachen farbigen Strahlen sehr zweifelhaft machen. Zufolge dieser Versuche besteht das prismatische Spectrum bekanntlich überall aus den drei Grundfarben: roth, gelb, blau in verschiedenem Verhältniß gemischt, und außerdem aus Licht, welches dem Auge weiß erscheint. Mit Recht hielt Hr. Herschel, als er sein berühmtes Werk über das Licht schrieb, diese Versuche für bedeutend genug, um daselbst §. 506 zu äußern:

»Diese Erscheinungen leiten mit überzeugender Kraft zu dem Gedanken, daß die Zerlegung des weißen Lichts durch das Prisma nicht die einzige Zerlegungsart sey, und daß die Verbindung zwischen der Brechbarkeit und der Farbe eines Strahls nicht so absolut streng ist, wie Newton angenommen. Die Farbe ist eine von den Lichtstrahlen erregte Empfindung, und da zwei verschiedene brechbare Strahlen doch rück-sichtlich ihrer Farbe eine und dieselbe Empfindung hervorbringen, so ist wirklich auf den ersten Anblick keine Absurdität in der Annahme des Umgekehrten vorhanden, daß nämlich zwei Strahlen, welche verschiedene Farbe zu haben scheinen, einerlei Brechungsverhältniß besitzen. Es ist einleuchtend, daß wenn dieß der Fall ist, so kann keine bloße Veränderung ihrer Richtung durch das Prisma u. s. w. sie trennen; würden sie aber durch ein Mittel, durch welches sie hindurchgehen, in verschiedenem Maasse absorbirt, so würde man eine Zerlegung des zusammengesetzten Strahls durch die Zerstörung des einen Theils erhalten. Diese Idee wurde von Brewster: *Transact. of the R. Soc. at Edinb. Vol. IX*, aufgestellt.«

Sollte es hiernach, darf ich wohl fragen, möglich seyn, meine Versuche mit farbigen Gläsern schon *a priori* zu verdammen?

ad 3. Ich komme nunmehr zu dem letzten Punkt, daß die Methode des Hrn. Herschel, das prismatische

Spectrum anzuwenden, mir nicht brauchbar erscheint. Es würde mir nicht zustehn in dieser Weise über anzustellende Versuche abzuurtheilen, wenn ich auch hier mich nicht des Tadels zu erwehren hätte, den Hr. Herschel gegen meine Methode im Allgemeinen ausspricht. Er empfiehlt die seinige, und sie kann mir zu meinen Versuchen nichts nützen. Hr. Herschel läßt das Farbenspectrum auf empfindliche Papiere u. s. w. und in neuester Zeit auf das Daguerre'sche Jodsilber wirken, indem er das letztere nachgehends den Quecksilberdämpfen aussetzt. Was die ersteren Substanzen betrifft, so hat Ritter zu Anfang dieses Jahrhunderts die einfachste derselben, Hornsilber, so fleißig untersucht, daß wir abwarten müssen, was diesen Untersuchungen Neues, die wissenschaftlichen Aufgaben Förderndes hinzugefügt werden wird. Meine früheren Versuche mit salpetersaurem Silberoxyd, Guajakharz u. s. w. luden sehr dringend dazu ein, meine Zeit an dergleichen Substanzen nicht zu verlieren. Was aber die Experimente betrifft, wo ein prismatisches Spectrum auf jodirtes Silber fällt, und wo nachher Quecksilberdampf angewandt wird, so gestehe ich meine Unfähigkeit, einzusehen, was im besten Falle davon zu erwarten seyn sollte. Wenn Licht irgend welcher Art, das unsichtbare mit eingeschlossen, auf das Silberjodid wirkt, so ertheilt es ihm die Eigenschaft, Quecksilberdampf zu reduciren und haften zu machen bis zu einem bestimmten Maximum. Von da ab nimmt ihm das Licht wieder diese Eigenschaft. Innerhalb dieser Periode hat das Jodid noch immer seine ursprüngliche Farbe behalten. Wenn also an zweien Stellen der Platte ein gleicher Niederschlag von Quecksilberdampf stattfindet, so können die Strahlen, die auf beide fielen, gleich intensiv gewirkt haben, oder ungleich. Es ist unmöglich und jedenfalls im hohen Grade schwierig, hierüber entscheiden zu wollen. Bei der Art, wie meine Versuche angestellt worden, ist diese Schwierigkeit nicht vorhan-

den, oder sie kann bei einiger Uebung leicht gelöst werden. Zweitens, wenn Jodsilber durch das Licht schon sichtbar verändert worden, so besteht die Aenderung darin, daß die ursprüngliche Farbe desselben erst dunkler wurde und dann wieder heller. Wenn also zwei Stellen des Silberjodids weder ihre ursprüngliche Farbe haben, noch gerade geschwärzt sind, so können sie gleiche Wirkung vom Licht erfahren haben, oder ungleiche. Es ist nicht leicht das zu beurtheilen, und wird noch schwieriger, wenn das Jodid den Quecksilberdämpfen ausgesetzt wird; denn diese Dämpfe haben wegen der Natur ihres bekannten Lichts selbst einen beträchtlichen Einfluß auf die Farbe des Jodids. Bei meinen Versuchen ist wiederum diese Schwierigkeit nicht vorhanden. Drittens, das unafficirte gelbe Silberjodid ist in unterschweflichtsaurer Natron- und Kochsalzlösung leicht genug auflöslich. Wirkt das Licht darauf, so nimmt es dem Jodid diese Löslichkeit; schon das geschwärzte Jodsilber ist kaum mehr löslich, das ganz unlösliche werde ich später kennen lehren. Ist dieses Stadium erreicht und wirkt das Licht weiter, so verwandelt es das unlösliche Jodid nach und nach wieder in lösliches. Wenn folglich eine Platte, nachdem sie dem Spectrum und den Quecksilberdämpfen ausgesetzt gewesen, in unterschweflichtsaures Natron gebracht wird, so wird das Jodid an einzelnen Stellen ungleich aufgelöst werden; es werden im Allgemeinen gefärbte Stellen zurückbleiben, abhängig unter Anderem von der Dicke der ungelösten Schicht. Diese verschiedenen Substanzen haben noch ausserdem den Nachtheil, daß sie die Masse des adhärirenden Quecksilbers falsch beurtheilen lassen, ein Umstand, der wahrscheinlich bewirkt, daß sogar der sorgfältige Hr. Daguerre der Meinung war, das goldgelbe Jodid sey das zweckmässigste zur Darstellung seiner Bilder. Endlich habe ich noch anzuführen, daß es nicht rathsam genannt werden kann, eine Platte dem gleichmäßigen Strom von

Quecksilberdämpfen auszusetzen, welche so ungleiche Lichtwirkungen erfahren hat als sie innerhalb des Spectrums vorkommen. Es ist den Praktikern auf diesem Gebiete hinlänglich bekannt, daß sie öfters das Quecksilber wiederholt zu erhitzen haben, um den vollen, genügenden Effect seiner Dämpfe zu haben. Dieß hängt, außer von der Elasticität der Dämpfe, auch von der stattgefundenen Lichtwirkung ab, und Daguerre gab seine Vorschrift, das Quecksilber bis 75° steigen und bis 45° C. fallen zu lassen, selbst, nur als eine im Durchschnitt richtige.

Gegen das Ende des angeführten Aufsatzes erklärt Hr. Herschel wider den Ausdruck »unsichtbares Licht,« dessen ich mich bedient habe, protestiren zu müssen, und läßt es dabei unbestimmt, ob gegen den Namen oder mehr gegen die Sache. In beider Beziehung habe ich auch anderweitig Bemerkungen hören müssen, über welche hier ein Paar Worte zur Entschuldigung erlaubt seyn mögen. Der Name »unsichtbares Licht« ist nicht sprachwidrig gebildet, da die Sprache viel härtere Zusammensetzungen erlaubt, wenn sie nur bezeichnend sind. Sehen und Licht sind keine Worte von so identischer Bedeutung, daß es verboten seyn sollte, sie in verneinender Beziehung zusammenzusetzen. Jedenfalls scheint ein Streit hierüber innerhalb der Physik von »unerheblicher Wichtigkeit.«

Ganz anders verhält es sich, wenn mehr die Sache gemeint ist, und man die Absicht haben sollte, Licht nur dasjenige Agens zu nennen, welches auf's Auge wirkt, wodurch die Bezeichnung »unsichtbares Licht« allerdings fortfallen müßte. Allein dann erlaube ich mir zu bedenken zu geben, daß keine Modification irgend einer Kraft, ja keine irgend eines Körpers entdeckt werden könnte, ohne daß man consequenter Weise dahin geführt werden müßte, aus der Modification der Kraft eine neue Kraft, oder aus der des Körpers einen neuen Kör-

per zu machen. Es hängt dann blofs von dem Belieben desjenigen ab, der eine Definition aufstellt, uns so viele neue Kräfte, ja Körper zu gewähren als er wolle, d. h. als seine Definition wenig genügend ist. Einem Physiker, welcher einen Augenblick über dieses Sachverhältnifs nachdenkt, braucht man zur Erläuterung kein Beispiel anzuführen; sie liegen überall in grofser Zahl. Was namentlich die Behauptung betrifft, dafs es Licht gebe, welches vom menschlichen Auge nicht wahrgenommen wird, so ist die *Möglichkeit* desselben lange vor meinen Untersuchungen zugestanden worden.

»Wir können, sagt Hr. Herschel, §. 567 des angeführten Werks, die Möglichkeit einsehen, wie einige Thiere, z. B. Insecten, von keiner unserer Farben Empfindungen haben, sondern ihre Lichteindrücke durch eine Art Schwingungen erhalten, welche jenseits unserer Gränzen liegen.«

Wenn diese Möglichkeit von den Physikern eingeräumt wird, woran man nicht zweifeln kann, so ist es doch wohl nicht erlaubt, Licht nur dasjenige zu nennen, welches gerade das *menschliche* Auge erregt. —

Königsberg, im Mai 1843.

III. Ueber die Gesetze der Wärme-Entwicklung durch den galvanischen Strom; von E. Lenz.

(Fortsetzung von S. 240.)

13) Eine zweite Frage war, auf welche Weise ist der Widerstand des Uebergangs oder die Polarisation der Platten von der Gröfse der eingetauchten Oberflächen abhängig. Um diese Frage mit der grösstmöglichen Ge-

nauigkeit beantworten zu können, liefs ich aus fünf Spiegelglasplatten einen langen viereckigen Trog zusammenkitten, dessen Querschnitt überall genau dasselbe Rechteck darstellt. An jedem Ende des Kastens war von der inneren Bodenfläche an eine Theilung in halben englischen Linien auf der schmalen verticalen Glaswand angebracht. Es konnte durch drei Fufsschrauben leicht bewirkt werden, dafs die eingegossene Flüssigkeit auf beiden Enden genau gleich hoch stand, also ihre Oberfläche der Bodenplatte parallel war. Längs der oberen Oeffnung des Kastens lief eine viereckige Stange dem Boden parallel hin, welche auf der oberen Seite ebenfalls in halbe Linien getheilt war, und an welcher zwei Hülsen verschoben und beliebig festgeklemmt werden konnten. Auf der unteren Seite derselben, an den gegen einander gewandten Enden dieser Hülsen, konnten Elektrodenplatten eingeklemmt werden, die fast genau die Weite des Querschnitts des Troges hatten, und in diesen senkrecht und einander parallel hinabreichten. Es wurde nun eine Hülse zuerst festgeklemmt, dann die andere gegen diese angeschoben, bis beide Elektrodenplatten sich berührten, und der Stand der zweiten Hülse an der Theilung abgelesen, diefs war der Nullpunkt der Entfernung d ; dann wurde diese so verändert, dafs sie einen andern bestimmten Werth hatte, dann wieder einen andern u. s. w., ganz wie bei den früheren Versuchen. Da der Kasten überall genau denselben Querschnitt hatte, so konnten die Platten die Wände fast berühren, und doch noch frei hin und her geschoben werden. Die abgewandten Flächen der Elektrodenplatten wurden mit Wachs überzogen.

Die Versuche wurden nun für jede Höhe der Flüssigkeit ganz wie in den Paragraphen 9 bis 12 angestellt, in drei oder auch noch mehr Entfernungen, nur auch bei verschiedenen Höhen. In den folgenden Tabellen sind immer bereits die Differenzen $a - a_1$, d. h. die An-

gaben des Agometers ohne und mit der Flüssigkeitszelle, ganz wie früher angegeben. Stärke des Stroms = 10,1. Schwefelsäure spec. Gewicht = 1,055. 15,1 R. Agometer (*B*):

(A)

Höhe der Flüssigkeit.	$a - a_1$ für die Entfernungen						
	10.	15.	20.	25.	30.	60.	120.
10	20,601	22,352	24,417	26,316			
20	17,151		19,281		21,486		
30	16,246		17,829		19,368	33,300	
40	15,764		17,081		18,204		
50			16,537		17,303	19,703	24,522

Führen wir die Berechnung für jede Höhe der Flüssigkeit aus, so wie früher, so erhalten wir folgende Wer-

the für $L + \frac{P}{F}$ und λ :

Höhe der Flüssigkeit.	$L + \frac{P}{F}$.	λ .	Berechnetes λ .	Differenz.
10	16,930	0,371	0,442	+0,071
20	15,054	0,214	0,221	+0,007
30	14,584	0,154	0,147	-0,007
40	14,480	0,121	0,111	-0,010
50	15,002	0,078	0,088	+0,010

Wir finden also die Gröfse von $L + \frac{P}{F}$ unabhängig von der Gröfse der eingetauchten Elektrodenflächen; nur bei der geringsten Höhe von 10 halben Linien ist der Werth merklich stärker als für die übrige Höhe. Für letztere ist der Mittelwerth 14,78. Daraus schließen wir, wenigstens wenn die Gröfse der eingetauchten Elektrodenfläche 136,5 Quadratlinien überschreitet, Folgendes:

- 1) Existirt keine Polarisation ($p=0$), so ist der Widerstand des Uebergangs unabhängig von der Tiefe der Eintauchung der Elektrode.

- 2) Existirt kein Widerstand des Uebergangs ($L=0$), so ist die Polarisation eine von der Tiefe des Eintauchens der Elektroden unabhängige Gröfse.
- 3) Existirt sowohl ein Widerstand des Uebergangs, als auch eine Polarisation der Platten, so müssen beide constant seyn für jede Tiefe des Eintauchens.

Da der Werth von $L + \frac{P}{F} = 14,78$ für den Strom 10,1 gefunden wurde, so ist der Werth m für den Strom $1 = 14,78 \times 10,1 = 149,278$ nach dem Agometer (B); folglich auf den Agometer (A) reducirt durch Multiplication mit 0,87 finden wir $m = 129,87$, welches sehr gut mit dem für viel grössere Elektroden in No. 9 und 10, und mit ungefähr eben so grossen in No. 8 stimmt, denn dort fanden wir die respectiven Werthe $= 129,1$, $124,6$ und $129,61$, alle auf den Agometer (A) bezogen. Diefs ist ein neuer und, bei dem grossen Unterschiede der eingetauchten Flächen (von 1,36 bis 20,63 Quadratzoll), vollständigerer Beweis der Unabhängigkeit von m , also auch von L und $\frac{P}{F}$, von der Gröfse der eingetauchten Flächen.

Nehmen wir die Widerstände der Flüssigkeit oder λ für die verschiedenen Höhen (mit Ausnahme der Beobachtung der Höhe 10), so erhalten wir im Mittel die Gröfse 4,38 als den Widerstand für die Höhe 1; diese Gröfse mit den Höhen dividirt, giebt den berechneten Widerstand λ unserer Tabelle, und die Differenzen von den früher bestimmten λ zeigen durch ihre Unbedeutendheit und ihre abwechselnden Zeichen, dafs die Widerstände der Flüssigkeit in der That den Querschnitten umgekehrt proportional sind. Nur die erste Beobachtung, wenn man sie mit hinzuzieht, giebt eine bedeutende Differenz. Bei geringen Oberflächen der Elektroden finden wir also sowohl für $L + \frac{P}{F}$, als auch für λ bedeutende

Abweichungen von den Resultaten der übrigen Oberflächen. Die folgenden beiden Versuchsreihen sind der so eben mitgetheilten Reihe (A) ganz analog, und also ohne weitere Erläuterung verständlich; die Zahlen in ihnen sind die Mittel aus zwei Reihen.

Platinelektroden. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,050. 14,6 R.). Strom = 10,1. Agometer (B).

(B)

Höhe d. Flüssig- keit.	$a-a_1$ für die Entfernungen			$L + \frac{P}{F}$	λ	Berech- netes λ	Diffe- renz.
	10.	20.	30.				
10	21,727	25,959	30,225	17,486	0,4242	0,4792	+0,0550
30	15,951	17,638	19,007	14,322	0,1605	0,1592	—0,0008
50	14,837	15,955	16,857	13,755	0,1064	0,0958	—0,0106

Aus den Beobachtungen bei 30 und 50 halben Linien ergibt sich der Mittelwerth von $L + \frac{P}{F} = 14,038$ für den Agometer (B), folglich $m = 141,78$ und für (A) $m = 123,35$.

Platinelektroden. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,015. —15,8 R.). Strom = 10. Agometer (H).

(C)

Höhe der Flüssigkeit.	$a-a_1$ für die Entfernungen			$L + \frac{P}{F}$	λ	Berech- net λ	Diffe- renz.
	10.	20.	30.				
10	30,533	44,701	57,997	16,510	1,395	1,563	+0,168
30	19,155	24,859	30,001	13,356	0,566	0,521	—0,045
50	17,266	20,450	23,673	14,077	0,319	0,313	—0,006

Aus den Beobachtungen bei 30 und 50 folgt für $L + \frac{P}{F}$ der Mittelwerth = 13,716; also für den Agometer (A) $m = 120,54$.

14) Da sich aus allen Versuchen des vorigen Paragraphen ergab, dafs für die Höhe 10 der Werth von

$L + \frac{P}{F}$ merklich größer, der Werth von λ aber bedeutend geringer ausfiel, als aus den Versuchen für die übrigen größeren Höhen zu erwarten stand, so sind die folgenden Versuche angestellt, um den Einfluß einer zu geringen GröÙe der Elektroden noch besser zu ermitteln. Die Art der Versuche ist sonst genau wie früher.

Die Elektroden waren Platindrähte, die bis zum Boden des Glastrogs reichten, also dieselbe Tiefe des Eintauchens bei denselben Höhen der Flüssigkeit darboten, als die früheren Platten, während die eingetauchten Flächen geringer waren wegen des geringeren Durchmessers der Drähte $\approx 0''{,}35$. Schwefelsäure (spec. Gew. $= 1{,}050$; $15{,}4$ R.). Strom 10. Agometer (B).

(A)

Höhe der Flüssigk.	$d - a_1$ für die Entfernungen			$L + \frac{P}{F}$	λ	Berechnet λ	Differenz.
	10.	20.	30.				
10	26,991	29,831	33,517	24,011	0,3051		
30	19,122	21,013	21,988	17,838	0,1433	0,1445	+0,0012
50	17,283	18,132	19,019	16,409	0,0868	0,0864	-0,0004

Nach der angegebenen GröÙe des Durchmessers der Drähte läßt sich leicht finden, daß die eingetauchten Oberflächen, wenn die Höhen der Flüssigkeit 10, 30, 50 waren, 5,59, 16,68 und 27,57 Quadratlinien betrug, während die GröÙe der eingetauchten Fläche der früheren Elektroden bei der Höhe 10 schon 45,5 Quadratlinien betrug. Es ist daher den früheren Beobachtungen analog, wenn $L + \frac{P}{F}$ für alle drei Höhen größer ausfällt, als sie für Elektrodenflächen von 90 und mehr Quadratlinien, und dann constant für jede Fläche gefunden wurde.

In der folgenden Versuchsreihe dienten als Elektroden schmale Platinstreifen statt der Drähte, die an der abgewendeten Seite mit Wachs überzogen worden wa-

ren; ihre Breite war 2,5 Linien, welches also für die Höhe 1 der Flüssigkeit 1,25 Quadratlinien eingetauchter Fläche giebt. Die Säure war Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,050; 15,4 R.). Der Strom 10. Agometer (B).

(B)

Höhe der Flüssigk.	a— a_1 für die Entfernungen			$L + \frac{P}{F}$	λ	Berechnet λ	Differenz.
	10.	20.	30.				
10	24,452	28,962	33,230	19,983	0,4449	0,4789	+0,0340
30	18,818	20,463	21,841	17,218	0,1578	0,1596	+0,0018
50	17,333	18,426	19,296	16,278	0,0037	0,0968	-0,0077

Bei dem tiefsten Eintauchen der Elektroden oder bei der Höhe der Flüssigkeit = 50 ist die eingetauchte Oberfläche = 62,5; da bei dieser Tiefe der Werth von $L + \frac{P}{F}$ sich 16,278 ergab, also bedeutend stärker als beim Constantwerden dieser Werth zwischen 14 und 15, so folgt also, dafs auch bei dieser Eintauchungsfläche die Gränze der Constanz noch nicht erreicht worden ist; bei 136,5, haben wir früher gesehen, ist sie erreicht.

Wenn man die für Platinelektroden und Schwefelsäure erhaltenen Werthe von $L + \frac{P}{F}$, nach den Gröfsen der eingetauchten Elektrodenflächen, in englischen Quadratlinien ausgedrückt, ordnet, ohne Rücksicht auf die Verdünnung der Säure, da sie von dieser unabhängig sind, so findet man folgende Resultate, wo aus den für gleiche Flächen erhaltenen verschiedenen Werthen die Mittel genommen sind.

(C)

Eingetauchte Fläche.	$L + \frac{P}{F}$	Agometer (B)
5,59	24,011	
12,50	19,983	
16,68	17,838	
27,57	16,409	
37,50	17,218	
45,50	16,975	
62,50	16,276	
91,00	15,054	
136,50	14,088	
182,00	14,480	
227,50	14,278	
2063,00	14,55	

Obgleich in dieser Reihe (C) einige Unregelmäßigkeiten vorkommen, die man sich aber bei so verschiedenen geformten Elektroden, wie Platten und Drähte, wohl erklären kann, so ist doch deutlich zu ersehen, daß die Werthe von $L + \frac{P}{F}$ bei Vergrößerung der eingetauchten Fläche jeder Elektrode bis auf etwa 1 Quadratzoll beständig abnehmen, daß aber von dieser Gränze an $L + \frac{P}{F}$ einen constanten Werth erhält, wenigstens bis zu einer Vergrößerung der Elektrodenplatten von 20,63 Quadratzoll.

Alles dieses findet übrigens nur bei dem Strom 10,1 statt; die folgende Reihe scheint darzuthun, daß die Constanz für schwächere Ströme schon bei geringerer Tiefe des Eintauchens eintritt, indessen müssen noch ausführlichere Versuche diesen Punkt vollständig erörtern. Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,050. 15,4 R.), und die breite Platinelektrode wurde angewendet; die Flüssigkeit bis auf die Höhe = 10 eingegossen. Die eingetauchte Fläche ist = 45,5 Quadratlinien. Die Ströme waren 5°, 15° und 25° Ablenkung.

(D)

Strom- stärken.	$a - a_1$ für die Entfernung			λ	$L + \frac{P}{F}$	$L + \frac{P}{F}$ für den Strom = 10,1.
	10.	20.	30.			
26,71	9,994	12,229	15,320	0,2449	7,616	20,14
15,35	14,447	17,206	20,702	0,2913	11,568	17,59
5,01	33,097	36,408	38,835	0,3090	29,931	14,84

Die Zahlen in der letzten Columnne sind aus der in der vorletzten dadurch berechnet, dass man die Werthe von $L + \frac{P}{F}$ nach dem früheren den Strömen umgekehrt

proportional setzt. Man sieht, dass für den Strom 5,01 die Grösse des Eintauchens = 45,5 ein Resultat giebt, welches dem Endwerth sehr nahe kommt, während bei dem nahezu doppelten Strom die Fläche dafür noch viel zu klein war. — Es scheint also, dass die Grösse der

Elektrodenflächen, welche die Constanz der Werthe $L + \frac{P}{F}$ bedingt, eine in Bezug auf die Stärke des Stroms relative ist, und dass es darauf ankommt, dass für jeden unendlich kleinen Theil der Elektrodenfläche die Stärke des aus ihr austretenden Stromes, oder, mit andern Worten, dass die *Intensität des Stroms* eine gewisse Gränze nicht übersteigen dürfe, damit die Grösse $L + \frac{P}{F}$ constant bleibe.

15) Alle bisherigen Versuche über die Abhängigkeit der Grösse $L + \frac{P}{F}$ von der Tiefe des Eintauchens der Elektroden wurden mit Platinelektroden in mehr oder minder verdünnter Schwefelsäure angestellt. Ich habe ausserdem drei Versuchsreihen für andere Fälle angestellt, nur um mich davon zu überzeugen, dass auch hier die

selben Gesetze gelten; die wirkliche Bestimmung der GröÙe $L + \frac{P}{F}$ muß einer anderen sorgfältigeren Untersuchung überlassen bleiben. In den ersten beiden Versuchsreihen wandte ich bei denselben breite Platinelektroden, mit denen die Versuche der Nummer 13 angestellt wurden, Salpetersäure und Salzsäure an, bei der dritten aber tauchte ich Kupferelektroden in Schwefelsäure.

Platinelektroden mit Salpetersäure (1,025 und 15,4 R.). Strom 10,1.

(A)

Höhe d. Flüssigkeit.	$a - a_1$ bei den Entfernungen					$L + \frac{P}{F}$.	λ .	Berechnet λ .	Differenz.
	10.	20.	30.	40.	50.				
10	20,619	25,013	30,405	35,056		16,023	0,4700	0,5285	+0,0585
30	16,825	18,657	20,683	22,586		15,010	0,1832	0,1762	-0,0070
50	15,318		17,586		19,805	14,145	0,1132	0,1052	-0,0075

Platinelektroden und Salzsäure 6 Proc. nach Volum (1,015 bis 15,8 R.). Strom 10,1.

(B)

Höhe der Flüssigk.	$a - a_1$ bei d. Entfernungen			$L + \frac{P}{F}$.	λ .	Berechnet λ .	Differenz.
	20.	40.	60.				
20	19,087	25,747	31,855	12,562	0,3247	0,3116	+0,0131
30	16,546	20,687	24,875	12,399	0,2076	0,2078	-0,0002
40	15,570	18,560	21,915	12,520	0,1540	0,1558	-0,0018
50	14,785	17,225	19,587	12,359	0,1210	0,1247	-0,0037

Kupferelektroden und Schwefelsäure 6 Proc. nach Volum (1,055 bis 15,1 R.). Strom 10,1.

(C)

Höhe der Flüssigk.	$a-a_1$ für d. Entfernungen			$L + \frac{P}{F}$	λ	Berechnet λ	Differenz.
	20.	40.	60.				
10	13,26	20,88	28,77	5,61	0,388	0,433	+0,045
30	7,68	10,55	13,55	4,79	0,145	0,144	-0,001
50	6,34	8,26	10,09	4,43	0,095	0,087	+0,008

Die Reihe (A) zeigt, daß auch für Salpetersäure der Werth von $L + \frac{P}{F}$ constant wird, sobald die Gröfse der eingetauchten Fläche einen Quadratzoll (welches bei der Höhe 30 der Fall ist) überschreitet. Ja selbst die Gröfse dieses constanten Werthes ist mit der für Schwefelsäure gefundenen übereinstimmend.

Die Reihe (B) zeigt die Constanz der Werthe von $L + \frac{P}{F}$ noch besser für alle vier Höhen; und der absolute Werth ist etwas geringer (im Mittel 12,5 statt 14,5).

Auch für Kupferelektroden und Schwefelsäure ergab sich für $L + \frac{P}{F}$, sobald die Fläche 1 Quadratzoll überschritten ward, ein nahezu constanter Werth; dieser Werth 4,4 ist aber mehr als drei Mal geringer als der für Platinelektroden. Dieser Werth stimmt mit den in ähnlichen Fällen (11. (C)) für viel gröfsere Elektroden und für denselben Strom erhaltenen (3,477 nach Agometer (A), also 4,0 nach (B)) sehr wohl überein, da die Natur der Kupferplatten leicht verschieden gewesen seyn könnte.

16) Als Endresultat aller obigen Versuche hebe ich nun folgende zwei Sätze hervor:

1) Der Leitungswiderstand des Uebergangs, wenn er

Poggendorff's Annal. Bd LIX

existirt, muß den Stärken der Ströme umgekehrt proportional gesetzt werden.

- 2) Der Widerstand des Uebergangs, wenn er existirt, ist unabhängig von der Größe der eingetauchten Fläche, wenigstens, wenn diese eine gewisse Gränze überschreitet.

Wir haben bereits (No. 7) gesehen, daß mit Annahme dieser Gesetze alle Erscheinungen sich eben sowohl durch einen Widerstand des Uebergangs, wie durch eine Polarisation der Platten, oder auch durch beide zusammen erklären lassen. Für die *Berechnung der Stromstärken* bei elektrolytischer Action ist es also völlig gleichgültig, welcher der drei Annahmen wir den Vorzug einräumen; die Resultate werden immer dieselben seyn, wenn wir nur jedesmal die aus Versuchen herzuleitenden Constanten im Sinne der angenommenen Hypothese bestimmen.

Für die *Theorie des galvanischen Stroms* oder für die Ermittlung der Gesetze solcher Erscheinungen desselben, die von dem *Widerstande der elektrolytischen Zelle* unmittelbar abhängen, wie die Wärme-Erscheinungen, ist es aber von der höchsten Wichtigkeit, die wahre Natur der Erscheinungen, die wir mit dem Namen des Widerstands des Uebergangs zu bezeichnen pflegten, kennen zu lernen. Nun scheint es mir aber klar zu seyn, daß wir consequenter und mit den sonstigen Erscheinungen übereinstimmender handeln werden, wenn wir die Erscheinungen des sogenannten Widerstandsübergangs bloß einer *Polarisation der Platten* zuschreiben, und also das Wort: *Widerstand des Uebergangs* ganz aus der Nomenclatur des galvanischen Stroms streichen, aus folgenden Gründen:

- 1) Es ist consequent, für die Erklärung einer Erscheinung nicht zwei Ursachen anzunehmen, wenn eine dazu ausreicht; da nun eine Polarisation der Platten gewiß existirt, und dieselbe ausreicht, um die

Erscheinungen aller obigen Versuche zu erklären, so ist es consequent, sie als die alleinige Ursache anzusehen.

- 2) Der Charakter eines Widerstands in den Erscheinungen des galvanischen Stroms hat immer etwas Passives; es ist diesem Charakter entgegen, dass ein solcher Widerstand von der Stärke des Stroms abhängen soll, und in der That finden wir solches auch bekanntlich nicht für feste Körper, noch für flüssige, wie wir aus den Werthen von λ in unseren obigen Versuchen sahen.
- 3) Alle sonstigen Widerstände gegen den galvanischen Strom sind den Querschnitten des Leiters umgekehrt proportional, sowohl bei festen als flüssigen Leitern, wie solches für letztere unsere Versuche ebenfalls beweisen (No. 13); der Widerstand des Uebergangs aber würde auch hiervon eine Ausnahme machen, wenigstens für Grösse der Elektroden, die eine gewisse Grösse überschreiten.

Diese Gründe veranlassen mich häufig, in Uebereinstimmung mit Ohm und Vorsselman de Heer, den Widerstand des Uebergangs ganz zu ignoriren und alle dahin gehörigen Erscheinungen einer blossen Polarisirung der Platte zuzuschreiben, für welche dann folgende Gesetze gelten:

- 1) Die Polarisirung der Elektroden erfolgt augenblicklich in ihrer ganzen Stärke auf den Eintritt des Stroms.
- 2) Sie ist unabhängig von der Stärke des Stroms.
- 3) Sie ist unabhängig von der Grösse der Elektroden, wenn diese eine gewisse, für stärkere Ströme bedeutendere Grösse überschreitet.
- 4) Sie hängt ab von der Natur der Elektroden und der mit ihr in Berührung befindlichen Flüssigkeit, nicht aber von der Concentration derselben (z. B. der verdünnten Schwefelsäure).

Demnach ist die Formel für den Strom F , wenn er durch eine Flüssigkeitszelle geht, deren Widerstand λ ist, wenn die elektromotorische Kraft der gebrauchten Kette $=k$ (eigentlich der Unterschied ihrer elektromotorischen Kraft und der Polarisation der Platten der Kette selbst), ihr Widerstand $=L$ und die Polarisation der Platten $=p$ gesetzt wird:

$$F = \frac{k-p}{L+\lambda}.$$

(Wird vom Verfasser fortgesetzt.)

IV. Ueber den Einfluss des Drucks auf die Volta'sche Wasserzersetzung.

Die Beobachtung, dass eine einfache Kette von Daniell'scher Construction, versehen mit Platin-Elektroden in Wasser mit 0,1 Vol. Schwefelsäure, diese Flüssigkeit nicht merklich zersetzt und eine fortschreitende Abnahme ihres Stroms zeigt, führte Hrn. De la Rive auf die Idee, dass diese Abnahme wohl von der Anhäufung der durch die Wasserzersetzung an den Elektroden angehäuften Gase herrühren möchte. Er brachte daher diese Elektroden unter die Luftpumpe, und sah wirklich in dem Maasse als er evacuirte, sehr feine Gasblasen von dem Platin aufsteigen und den Strom an Stärke zunehmen. Die Zunahme war indess nur vorübergehend, und es bedurfte, wegen der starken Adhärenz der Gase, besonders des Wasserstoffgases, eines erneuten Pumpens, um den Strom wieder auf die frühere Stärke zu bringen. — Auf ähnliche Weise überzeugte er sich, dass die fast gänzliche Wirkungslosigkeit einer verdünnten Schwefelsäure (mit $\frac{1}{10}$ Vol. conc. Säure) auf Kadmium und amalgamirtes Zink von dem anfänglich daran entwickelten und dann haften bleibenden Wasserstoffgas herrührt. So wie er über der Flüssigkeit ein Vacuum herstellte, trat an beiden Metallen eine lebhafte chemische Wirkung ein. (*Compt. rend. T. XVI p. 772.*)

V. *Neue Beobachtungen über die chemische Wirksamkeit der einfachen Kette und die Passivität des Eisens; von C. F. Schoenbein.*

(Aus einer Mittheilung an die Königliche Academie in München.)

Vor Kurzem machte ich einige Abhandlungen bekannt, in denen gezeigt wurde, 1) daß der Grad der elektrolytischen Wirksamkeit einer einfachen Kette wesentlich bedingt werde von dem chemischen Verhältniß, in welchem die Ione eines Elektrolyten entweder zu der Substanz der Elektroden der Kette, oder zu den die letzteren (Elektroden) unmittelbar umgebenden Materien stehen, und 2) daß das Eisen, als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure dienend, je nach Umständen entweder wie Gold, oder Platin, oder aber auch wie ein leicht oxydirbares Metall sich verhalten könne ¹⁾).

So lange das Eisen als positive Elektrode in seinem normalen Zustande sich befindet, d. h. so lange es oxydirbar ist, wird es, wie jedes andere unedle Metall, eine lebhafte Wassertoffgasentwicklung an der negativen Elektrode der Zersetzungszelle veranlassen. Vermindert man aber die Oxydirbarkeit des Metalls, oder hebt man dieselbe gänzlich auf, so wird auch im gleichen Verhältniß die Wasserelektrolyse geschwächt oder aufgehoben. Gemäfs den in den angeführten Abhandlungen gemachten Angaben kann ein als positive Elektrode dienender Eisendraht, der sich im passiven Zustande befindet, z. B. dadurch wieder activ oder oxydirbar gemacht werden, daß man die Kette auf beliebige Weise für einige Augenblicke öffnet. Bei dem Wiederschliessen derselben findet daher eine sehr lebhafte Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode statt, welche aber bald wie-

1) Annalen, Bd. LVII S. 55.

der aufhört, da das Eisen unter diesen Umständen wieder in den Zustand chemischer Unthätigkeit zurückkehrt.

Da das passive Eisen hinsichtlich seiner Volta'schen Eigenschaften dem Platin sehr ähnlich ist, so liefert eine Combination beider Metalle auch nur einen sehr schwachen Strom, oder was das Gleiche ist, entwickelt sich am Platin einer solchen Combination, wenn z. B. in verdünnte Schwefelsäure gebracht, keine merkliche Menge von Wasserstoffgas, während dagegen die Entwicklung dieses Elements ziemlich reichlich ist, wenn gewöhnliches Eisen mit Platin in Volta'scher Verbindung steht. Dieses verschiedenartige Verhalten des passiven und activen Eisens giebt ein bequemes Mittel an die Hand, die Veränderungen, welche das Metall hinsichtlich seiner chemischen oder Volta'schen Eigenschaften unter gewissen Umständen erleidet, ohne Hülfe des Galvanometers augenfällig zu machen.

Umwindet man das Ende eines gewöhnlichen Eisendrahts, das bestimmt ist in verdünnter Schwefelsäure als positive Elektrode einer einfachen Kette zu dienen, mit einem kleinen Stückchen dünnen Platindrahts, und schließt man die Kette dadurch, daß man dieses mit Platindraht umwickelte Ende des Eisendrahts in die erwähnte Flüssigkeit eintaucht, so wird am Platin, so lange die Kette geschlossen bleibt, kein Wasserstoffgas sich entbinden, und auch wird unter diesen Umständen an der negativen Elektrode der Kette nur wenig Gas sich entwickeln. Oeffnet man nun die Kette irgendwo in der Weise, daß das mit Platin versehene Ende des positiven Eisendrahts ruhig in der verdünnten Schwefelsäure verbleibt, so tritt in dem Augenblick, wo dies geschieht, noch keine Gasentwicklung an dem Platin ein, und es vergeht immer einige Zeit, bis jene beginnt. Schließt man die Kette wieder, bevor die Gasentbindung am Platin des Eisendrahts sichtbar wird, so fällt auch die Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode der Kette äußerst

schwach aus. Wartet man aber mit dem Schliessen der letzteren so lange ab, bis Wasserstoffbläschen an dem mit dem positiven Eisendraht verbundenen Platin auftreten, dann tritt auch eine lebhafte Gasentwicklung an der negativen Elektrode in dem Augenblick ein, wo der Volta'sche Kreis geschlossen wird. Früheren Angaben zufolge dauert aber diese Entwicklung auch nur einige Secunden lang, und hat sie aufgehört, so sieht man an dem Platin des Eisendrahts kein Bläschen mehr aufsteigen.

Diese Versuche machen die Abhängigkeit der Elektrolyse von der chemischen, oder, wenn man lieber will, von der Volta'schen Beschaffenheit der positiven Eisen-elektrode sehr augenscheinlich. So lange sich am Platin des Eisendrahts kein Wasserstoffgas zeigt, so lange kann auch keine merkliche Oxydation des Eisens stattfinden, so lange muß dieses Metall passiv oder stark elektronegativ seyn, und eben so lange bleibt auch die Elektrolyse der Zersetzungsflüssigkeit unserer Kette so gut als unterdrückt. Die Elektrolyse tritt aber mit Lebhaftigkeit ein, sobald sich Wasserstoff an dem Platin des Eisendrahts zeigt, d. h. sobald dieser letztere sich zu oxydiren beginnt oder activ wird.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten eines gewöhnlichen Eisendrahts, dessen eines Ende man mit einer Hülle von Bleihyperoxyd überzieht und sich seiner als der positiven Elektrode einer Kette bedient.

Für diejenigen, welche den Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, daß ein vollkommen tauglicher Versuchsdraht der fraglichen Art erhalten wird, wenn man einen gewöhnlichen Eisendraht als positive Elektrode einer mäßig kräftigen Säule dreißig Secunden lang etwa vier Linien tief in eine Bleizuckerlösung eintauchen läßt und nachher mit Wasser abspült. Wird nun das mit dem Hyperoxyd überzogene Ende des Eisendrahts als positive Elektrode einer einfachen Kette in verdünnte Schwefelsäure so eingetaucht, daß diese Flüss-

sigkeit noch einen Theil des unbedeckten oder nackten Eisens umschließt, so wird ein so beschaffener Draht gerade so sich verhalten, wie dieß ein Gold- oder Platindraht thun würde. Nicht nur entwickelt sich keine merkliche Wasserstoffgasmenge in dem Falle, wo mit dem Hyperoxydende die Kette geschlossen wird; man erhält auch das gleiche negative Resultat, wenn die Kette erst geöffnet und nach kürzerer oder längerer Zeit wieder geschlossen wird, während der Versuchsdraht in die verdünnte Schwefelsäure eintaucht. Bei Anwendung eines gewöhnlichen Eisendrahts als positive Elektrode, fällt, meinen früheren Angaben zufolge, das Ergebniss ganz anders aus; es findet bei jedesmaligem Wiederschließen der Kette eine lebhafte Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode statt. Die Thatsache verdient jedoch bemerkt zu werden, daß die Elektrolyse des Wassers sofort lebhaft beginnt, wenn der präparirte Eisendraht innerhalb der verdünnten Schwefelsäure an einem nicht mit Hyperoxyd bedeckten Theile mit irgend einem leicht oxydirbaren Metalle, wie z. B. mit Zink, Zinn, Cadmium, Kupfer etc., berührt wird. Es hört jedoch die Gasentbindung an der negativen Elektrode wieder auf, sobald man die genannten Metalle von dem Versuchsdrahte entfernt. Wird mit dem letzteren ein Stück gewöhnlichen Eisens in Berührung gesetzt, so verursacht man zwar hierdurch auch eine lebhafte Gasentbindung an der negativen Elektrode; es dauert aber dieselbe nur wenige Augenblicke an, selbst in dem Falle, wo die Berührung zwischen dem Versuchsdrahte und dem gewöhnlichen Eisen nicht unterbrochen wird. Das letztere tritt nämlich unter diesen Umständen gleichfalls in den passiven Zustand, was mit anderen Metallen nicht geschieht, wenigstens nicht in einem merklichen Grade.

Das aufsergewöhnliche Verhalten des mit Bleihyperoxyd combinirten Eisendrahts findet indessen nur so lange statt, als an ihm jene Substanz mit Innigkeit haftet. Nach

einiger, und zwar ziemlich kurzer Zeit lockert sich dieselbe vom Draht ab; zum Theil wird sie auch aus leicht einzuschendenden Gründen reducirt; und ist dieser Zustand einmal eingetreten, so verhält sich der Draht wie ein gewöhnlicher.

Eine erwähnenswerthe Thatsache ist folgende: Taucht der positive Zuleitungsdraht einer Kette und das eine Ende unseres Versuchsdrahts in ein Quecksilbernäpfchen ein, befindet sich das mit Bleihyperoxyd behaftete Ende des gleichen Drahts in der verdünnten Schwefelsäure der Zersetzungszone, und ist die Kette offen, so kann man eine beliebige Anzahl gewöhnlicher Eisendrähte als positive Elektroden in die erwähnte Flüssigkeit einführen, ohne dafs beim Schliessen der Kette die Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode selbst auch nur augenblicklich angefacht würde. Um diesen Zweck zu erreichen, hat man nur das eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahts zuerst in das besagte Quecksilbernäpfchen, und nachher das andere Ende desselben Drahtes in die Flüssigkeit der Zersetzungszone einzutauchen. Wie viele Eisendrähte auch auf die angegebene Weise in den Volta'schen Kreis eingeführt werden mögen, so treten sie alle in den Zustand chemischer Unthätigkeit in der verdünnten Schwefelsäure, d. h. verhalten sich beim Schliessen der Kette ganz wie Platindrähte. Entfernt man nun den Versuchsdraht aus der sauren Flüssigkeit, so beharren zwar die übrigen in ihr befindlichen Eisendrähte in ihrer Passivität, vorausgesetzt, die Kette bleibe geschlossen. Wird aber die letztere geöffnet und nach einigen Secunden wieder geschlossen, so findet in dem Augenblick, wo diefs geschieht, eine äufserst lebhafte Entbindung von Wasserstoffgas an der negativen Elektrode statt, die indessen auch wieder nur kurze Zeit andauert.

Stellt man den eben beschriebenen Versuch, anstatt mit gewöhnlichen Eisendrähten, mit Drähten aus Kupfer, Zinn, Cadmium u. s. w. an, so wird hierdurch eine leb-

hafte und andauernde Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode der Kette eingeleitet. Es unterscheidet sich also das gewöhnliche Eisen in dieser Beziehung wesentlich von den übrigen leichter oxydirbaren Metallen.

Schon vor mehreren Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, daß ein gewöhnlicher Eisendraht, wenn mit Bleihyperoxyd Volta'sch combinirt, selbst in verdünnte Salpetersäure oder in eine Kupfervitriolauflösung gebracht werden kann, ohne daß derselbe von jener Säure merklich angegriffen würde oder Kupfer aus besagter Lösung fällt. Mit Ausnahme des Silberhyperoxyds vermag keine andere elektro negative Substanz die erwähnte Veränderung im Eisen hervorzubringen, d. h. einen so hohen Grad von Passivität in diesem Metalle zu erregen. Es ist unschwer einzusehen, daß in dieser merkwürdigen Eigenschaft des Bleihyperoxyds die vorhin angeführten Thatsachen ihren nächsten Grund haben, daß also dieses Hyperoxyd es ist, welches nicht nur den Versuchsdraht selbst, sondern auch die mit ihm Voltaisch verbundenen gewöhnlichen Eisendrähte passiv gegen die saure Flüssigkeit macht. Und eben diese Passivität des Eisens ist es wieder, welche die Elektrolyse des Wassers in der Zersetzungszelle in dem Augenblicke hemmt, wo die Kette geschlossen wird. Welcher Theorie über den Voltaismus wir auch huldigen mögen: der Einfluß, den das Bleihyperoxyd auf das Eisen ausübt, muß uns höchst räthselhaft erscheinen. Es ist eine wohl bekannte Thatsache, daß erstere Substanz einer der allerelektro-negativsten Körper ist, und in dieser Beziehung selbst das Platin noch übertrifft. Man sollte daher auch voraussetzen dürfen, daß ein Volta'sches Element, aus Eisen und dem besagten Hyperoxyd gebildet, ein viel wirksameres sey, als dasjenige was aus Eisen und Platin besteht; man sollte mit andern Worten vermuthen, daß das Eisen, combinirt mit Bleihyperoxyd, in verdünnter

Schwefelsäure rascher sich oxydirt oder das Wasser elektrolysiert, als dies unter den gleichen Umständen in Eisenplatinenelement zu thun im Stande ist. Wie die Erfahrung lehrt, findet aber gerade das Gegentheil statt, und wird überhaupt in manchen Fällen die Oxydation des Eisens um so mehr gehemmt, je negativer die mit diesem Metalle combinirte Substanz ist.

Diese auffallende Thatsache hängt auf das Innigste zusammen mit den Erscheinungen, welche ich in meiner letzten Abhandlung über einen eigenthümlichen Zustand des Eisens, wie auch in meinen früheren Arbeiten über die Passivität dieses Metalls besprochen habe.

Es ist mir nicht bekannt, dass bis jetzt Versuche angestellt worden sind in der Absicht, den Einfluss zu bestimmen, welchen auf das Stromresultat der einfachen Kette eine Elektrode ausübt, die mit der sie umgebenden Zersetzungsflüssigkeit selbst einen geschlossenen Volta'schen Kreis bildet. Da nun die chemischen Eigenschaften der Metallelektroden die Wirksamkeit einer Kette so wesentlich bedingen und erfahrungsgemäß die natürliche Beschaffenheit der Oberfläche vieler Metalle, vorzüglich aber die des Eisens auffallend verändert wird, so ist es mehr als nur wahrscheinlich, dass bei Anwendung bestimmter Volta'scher Combinationen als Elektroden und gewisser elektrolytischer Substanzen als Zersetzungsflüssigkeiten Stromresultate erhalten werden, welche man nach den bisherigen Theorien vorausszusehen nicht im Stande ist. Untersuchungen der angedeuteten Art dürften aber namentlich auch dazu führen, uns Aufschlüsse zu geben über die immer noch so dunklen Veränderungen, welche die Oberflächen metallischer Körper unter gewissen Umständen erleiden, und die das Eisen in so ausgezeichnetem Grade zeigt.

VI. *Ueber die bei Bildung von Chlor-, Brom- und Jodmetallen entwickelte Wärme;*
von Thomas Andrews.

Prof. der Chemie an der Royal Belfast Institution.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den *Transact. of the Royal Irish Acad. Vol. XIX.*)

1) **Z**ufolge der in einer früheren Abhandlung ¹⁾ angefangenen Untersuchung beabsichtige ich in der gegenwärtigen, die verwickelten Wärme-Erscheinungen in Betracht zu ziehen, die bei Aenderungen im Aggregatzustand der sich verbindenden Körper auftreten. Aus solchen Untersuchungen allgemeine Schlüsse zu ziehen, ist ungemein schwierig, da die durch das Thermometer gemessene Temperatur-Aenderung allemal die Resultante von mehr als einer Ursache ist, von denen jede gesondert werden muß, ehe sich die aus der chemischen Verbindung entspringende Wärme bestimmen läßt. Ich habe mich bemüht in den untersuchten Fällen so viele Data als möglich zur Lösung dieser interessanten Probleme zu liefern.

2) Um die während einer chemischen Verbindung entwickelte Wärme mit Genauigkeit messen zu können, ist es nöthig, daß die Reaction sehr rasch vollzogen werde; und der Versuch wird auch sehr erleichtert, wenn die Action mit einfachem Contact ohne Anwendung äußerer Wärme beginnt. Diese Bedingungen erfüllt man vollständig, wenn Chlor, Brom oder Jod mit Zink oder Eisen in Berührung gesetzt werden und Wasser zugegen ist. Zum Gelingen des Versuchs ist die letztere Bedingung unumgänglich, da diese elementaren Körper bei gewöhnlicher Temperatur und im trocknen Zustande keine

1) *Annalen*, Bd. LIV S. 208.

Wirkung auf einander ausüben ¹⁾). Das relative Verhältniß des Wassers ist auch ein Gegenstand von Wichtigkeit. Es muß in hinreichender Menge da seyn, um die entstehende Verbindung mit Leichtigkeit zu lösen, darf aber diese Menge nicht sehr überschreiten. Bei den folgenden Versuchen wandte ich gewöhnlich etwa 2,4 Gr. Wasser für jede in die Verbindung eingehenden 0,42 Gr. Chlor, 0,9 Gr. Brom und 1,5 Gr. Jod an. Trifft man diese Vorsicht und rührt die Mischung hurtig um, so wird die Reaction innerhalb weniger Secunden vollendet seyn.

3) Da unser Zweck ist, die bei der Verbindung wasserfreier Körper entwickelte Wärme zu bestimmen, und wir in Wirklichkeit nur das Resultat der Verbindung im Zustande wässriger Lösung erhalten, so ist zu-

- 1) Die allgemein in den chemischen Werken gegebene Beschreibung von der raschen Weise, in welcher Zink, Kupfer, Antimon etc. bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Chlorgas verbinden, ist nur richtig, wenn das Gas im feuchten Zustande ist. Chlorgas, sorgfältig getrocknet, hat bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre durchaus keine Einwirkung auf Zink- oder Eisenfeilicht, oder auf das aus seinem Oxyd mittelst Wasserstoffgas reducirte Kupfer, obgleich, wie wohl bekannt, die Einwirkung höchst energisch ist, sobald Feuchtigkeit anwesend ist. Dagegen verbindet sich das trockne Gas augenblicklich mit Arsenik, Antimon und Phosphor. Dieser auffallende Unterschied scheint davon herzurühren, daß die mit den ersteren Körpern gebildeten Verbindungen bei gewöhnlichen Temperaturen starr und sehr fix sind, während die mit Antimon und Arsenik flüssig und flüchtig sind. Auch das Phosphorchlorid ist sehr flüchtig. Ist jedoch die chemische Verwandtschaft sehr intensiv, so findet eine Verbindung statt, wenn auch das entstehende Product ganz fix und solid ist. So entzündet sich Kalium in trockenem Chlorgas; allein das gebildete Chlorid hemmt die Wirkung, bevor die gesammte Masse mit dem Metall in Verbindung getreten ist. Die Fluidität des Metalls übt ebenfalls einen wichtigen Einfluß auf das Zustandekommen der Verbindung aus, wie beim Quecksilber, welches sich langsam mit Chlor verbindet. Die vorstehenden Bemerkungen gelten auch von dem Verhalten des trocknen Broms, wenn es mit Metallen zusammengebracht wird.

vörderst offenbar nothwendig, eine Berichtigung wegen der aus dem Act der Lösung herstammenden Wärme anzubringen. Der Betrag dieser Berichtigung ist leicht aufzufinden, wenn man bestimmt, wie viel Wärme bei Lösung eines entsprechenden Gewichts der trocknen Verbindung in der normalen Proportion Wasser entwickelt wird. Wenn die gemischten Körper sich nicht in mehr als einem Verhältniß mit einander verbinden, so bleibt bloß noch zu bestimmen, wie viel Wärme bei den im Laufe der Verbindung eintretenden Aenderungen des Aggregatzustandes entwickelt oder absorbiert wird. Unglücklicherweise vermögen wir nicht durch directe Versuche den Betrag dieser wichtigen Berichtigung aufzufinden.

4) Setzen wir nun:

A = Wärme, entwickelt während der Reaction von Chlor, Zink (im Ueberschuß) und Wasser.

B = Wärme, entwickelt bei der Lösung von $ZnCl$ in einer gleichen Proportion Wasser.

X = Wärme, entwickelt oder verschluckt während des Ueberganges der Bestandtheile von $ZnCl$ aus dem Aggregatzustande, in welchem sie sich befinden, des Chlors als Gas und des Zinks als Metall, in den Zustand, in welchem sie im trocknen Chlorzink vorhanden sind.

x = Wärme, entspringend aus der Vereinigung von Zink und Chlor.

Dann haben wir folgende allgemeine Gleichung:

$$x = A - B \pm X,$$

und bezeichnen wir die entsprechenden Werthe für Brom mit A' , B' , X' , x' und für Jod mit A'' , B'' , X'' , x'' , so haben wir:

$$x' = A' - B' \pm X'$$

$$x'' = A'' - B'' \pm X''.$$

5) Die Klasse derjenigen Metalle, die mit Chlor, Brom und Jod mehr als eine Verbindung bilden, ist sehr zahlreich; allein keins derselben bietet solche Leichtig-

keit für die Untersuchung als das Eisen, auf welches ich demnach im vorliegenden Aufsatz meine Aufmerksamkeit beschränken werde. Gewöhnlich wird in chemischen Werken angegeben, daß wenn Chlor, Brom oder Jod auf einen Ueberschuß von in Wasser schwebendem Eisenfeilicht einwirkt, eine Lösung von Chlorür, Bromür oder Jodür des Eisens gebildet werde. Diese Angabe giebt aber eine sehr unvollkommene Idee von der Reihe der successiven Phänomene, die wirklich stattfinden. In der That braucht man nur sorgfältig den Gang des Versuchs zu beachten, um zu finden, daß zuerst eine Sesqui-Verbindung (Fe_2Cl_3 , Fe_2Br_3 , Fe_2J_3) gebildet wird, welche späterhin, bei Verbindung mit einem neuen Atom Eisen, in die Proto-Verbindung ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{Fe}$ etc.) übergeführt wird. Um diess zu erweisen, braucht man nur die Flüssigkeit zu filtriren, ehe die Reaction beendet ist; man erhält dann eine rothe Lösung, die alle Eigenschaften einer Lösung eines Sesqui-Eisensalzes besitzt, und nach Abdampfung eine rothe zerfließliche Masse liefert. Der Versuch mag mit Chlor, Brom oder Jod angestellt werden: das Resultat ist dasselbe. Eine elegante Erläuterung einer ähnlichen Reihe von Veränderungen liefert die Wirkung des Chlorgases auf metallisches Zinn. Schüttelt man einen Ueberschuß von Zinnfeilicht mit etwas Wasser in einem mit Chlorgas gefüllten Glasgefäß, bis die Farbe des Gases kaum verschwunden ist, und filtrirt dann sogleich, so wird die durchgehende Flüssigkeit, bei Eintröpfelung in eine Lösung von Quecksilberchlorid, nur eine schwache Opalescenz hervorbringen. Führt man aber mit dem Schütteln nur einige Secunden nach dem Verschwinden des Chlorgases fort, so erzeugt die filtrirte Flüssigkeit in derselben Lösung einen dichten geronnenen Niederschlag.

6) Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die ursprüngliche Verbindungsstufe, welche die Theilchen des Chlors, Broms und Jods mit dem Eisen bilden, die durch

die Formeln Fe_2Cl_3 , Fe_2Br_3 , Fe_2J_3 bezeichnete ist, und daß die sogenannten Proto-Verbindungen in Wahrheit secundäre Verbindungen sind, gebildet durch Vereinigung der Sesqui-Verbindungen mit einem hinzutretenden Atom Eisen ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{Fe}$ etc.). Dieser Schluss wird ferner durch die wohl bekannte Thatsache bestätigt, daß wenn diese Substanzen sich bei höheren Temperaturen verbinden, immer die rothen oder Sesqui-Verbindungen gebildet werden ¹⁾.

7) Setzen wir nun:

C = Wärme, entwickelt bei der Reaction von Chlor, Eisen (im Ueberschuß) und Wasser.

D = Wärme, entwickelt bei Lösung von Fe_2Cl_3 in einem ähnlichen Verhältniß Wasser.

E = Wärme, entwickelt bei der Verbindung des gelösten Fe_2Cl_3 mit Fe.

Y = Wärme, entwickelt oder absorhirt während der Aenderung des Aggregatzustandes der Bestandtheile von Fe_2Cl_3 .

γ = Wärme, entspringend aus der Vereinigung von Fe_2 mit Cl_3 .

Bezeichnen wir auch, wie zuvor, die entsprechenden Werthe für das Brom mit C' , D' , E' , Y' , γ' und für das Jod mit C'' , D'' , E'' , Y'' , γ'' , so werden die Werthe von γ , γ' , γ'' durch folgende Gleichungen gegeben seyn:

$$\gamma = C - D - E \pm Y$$

$$\gamma' = C' - D' - E' \pm Y'$$

$$\gamma'' = C'' - D'' - E'' \pm Y''.$$

8)

- 1) Wenn die Ansicht, welche FeCl als primäre Verbindungsstufen betrachtet, vorgezogen wird, so ist die Annahme nöthig, daß successiv drei Veränderungen eintreten, erstlich die Bildung der Verbindung $\text{Fe}_2 + \text{Cl}_3$, zweitens die Verwandlung derselben in Fe_2Cl_3 durch Aufnahme von Cl , und drittens die Rückführung der letzteren in Fe_2Cl_3 durch ihre Vereinigung mit Fe.

8) Nachdem ich somit die allgemeinen Formeln für die Verbindungswärme aufgestellt habe, will ich die Versuche beschreiben, durch welche die Werthe von *A*, *B*, *C* etc. bestimmt wurden.

9) Der zu diesen Versuchen angewandte Apparat bestand aus verschiedenen Theilen. Die Verbindung wurde bewerkstelligt in einem Gefäße aus dünnem Glase von der in Fig. 7 Taf. II abgebildeten Gestalt. Wenn Chlor der Gegenstand des Versuches war, so füllte man dieß Gefäß mit dem Gase im feuchten Zustand, und brachte alsdann zwei sehr zarte Glaskügelchen, wie die Fig. 10 Taf. II, vorsichtig hinein. Eins dieser Kügelchen enthielt einen großen Ueberschuß des Metalls im Zustande zarten Feilichts; das andere ein Gewicht Wasser, das nahe in den zuvor beschriebenen Verhältnissen genommen war. Andererseits, wenn mit Brom und Jod experimentirt wurde, brachte man Metall und Wasser in das Gefäß selbst, während das sorgfältig abgewogene Brom oder Jod in einem der Kügelchen enthalten war. In allen Fällen wurde das Gefäß durch einen guten Kork verschlossen und dieser durch Kitt luftdicht gemacht. In dem Kork wurde ein kleiner Bügel von Eisendraht befestigt, um das Glasgefäß im Innern des Apparats in der gehörigen Lage zu halten. So vorbereitet, wurde das Gefäß einige Zeit in Wasser von der geeigneten Temperatur herumgeführt und dann in das leichte Kupfergefäß, Taf. II Fig. 8, gestellt, welches letztere man sogleich mit Wasser füllte und durch Aufschraubung seines Deckels verschloß. Oben und unten hatte dieß Kupfergefäß Bügel von Kupferdraht, mittelst welcher es, ohne es mit der Hand zu berühren, aufgehängt werden konnte in der Mitte eines cylindrischen Gefäßes von Zinn, Fig. 9 Taf. II, das oben und unten einen Deckel hatte. Die ganze Vorrichtung wird man durch einen Blick auf Fig. 11 Taf. II leicht verstehen. In den Deckeln des Zinncylinders und des Kupfergefäßes befinden

sich entsprechende Oeffnungen, durch welche die Kugel eines empfindlichen Thermometers in das im letzteren Gefäße enthaltene Wasser gesteckt werden konnte. Nach Herausziehen des Thermometers konnte die Oeffnung des Kupfergefäßes innerhalb zwei oder drei Secunden verschlossen werden, ohne dieß Gefäß selbst zu berühren. Mittelst dieser Vorrichtung wurde das Kupfergefäß mit seinem Inhalt in der Mitte eines Zinncylinders, aber ihn nicht berührend, in einer festen Stellung aufgehängt, während zugleich die Temperatur des Wassers jederzeit beobachtet werden konnte, ohne es aus seiner Stellung zu bringen. Ein großes cylindrisches Gefäß, das um seine kürzere Axe drehbar war, vervollständigte den ganzen Apparat. Man sieht ihn in Fig. 12 Taf. II.

10) Bei Anstellung einer Beobachtung wurde das Kupfergefäß in den Cylinder gehängt, die Oeffnung in seinem Deckel verschlossen, der Apparat in eine horizontale Lage gebracht und dann vorsichtig bewegt (damit nicht die Glaskügelchen zerbrächen), bis das Kupfergefäß mit seinem Inhalt durch und durch eine vollkommen gleichförmige Temperatur angenommen hatte. Nachdem dieß erfolgt war, wurde der Cylinder wieder in die in Fig. 11 Taf. II abgebildete Stellung gebracht, die Temperatur des Wassers sorgfältig aufgezeichnet und der Kork wieder aufgesteckt. Nun wurde er, damit die Glaskügelchen in demselben zerbrächen, plötzlich geschüttelt und sogleich darauf in das Innere des großen Cylinders, Fig. 12 Taf. II gebracht, wo das Ganze 5 bis 6 Minuten lang, von der Zeit der Temperatur-Beobachtung an, in rasche Rotation versetzt wurde. Dann ward er herausgenommen und die Temperatur des Wassers abermals beobachtet. Beim Brom und Jod blieb nun zur Vervollständigung des Versuchs nichts weiter zu thun als das Wasser in dem Kupfergefäß zu wägen; allein beim Chlor war das ursprüngliche Volum des Gases zu bestimmen. Zu dem Ende wurde das Glasgefäß in einen

Wassertrog gesetzt und der Kork abgezogen. Aus der Menge des eindringenden Wassers liefs sich das Volum des Chlors leicht bestimmen. Es ist wohl überflüssig hinzuzufügen, dafs jedesmal das ganze Volum des Chlors in die Verbindung eintrat, und dafs der kleine Rückstand aus atmosphärischer Luft bestand, die unvermeidlich mit den Kügelchen hineingekommen war.

11) Die Genauigkeit der Versuche dieser Art hängt grofsentheils davon ab, wie viel Wärme im Laufe des Versuchs von dem Apparat gewonnen oder verloren wird. In einem, von andern Wärmequellen entfernt aufgestellten Gefäfse werden die Gewinne und Verluste an Wärme offenbar einander gleich seyn für gleiche Unterschiede der Temperatur über und unter der der umgebenden Luft. Allein in dem oben beschriebenen Apparat ist wegen Nähe des Beobachters und wegen der Nothwendigkeit, den Zinncyylinder beim Einsetzen in die Rotationsmaschine und Herausnehmen aus ihr anzufassen, dieser mittlere Punkt nicht mehr die Temperatur der Luft, sondern $1^{\circ},4$ höher. Directe Versuche zeigten auch, dafs das Wasser seinen höchsten Punkt nahe in $45''$ nach dem Zeitpunkt des Zerbrechens der Glaskügelchen erreicht hatte, und gewöhnlich verflossen $15''$ von der Beobachtung der ersten Temperatur bis zu letzterem Moment. Wir können demnach annehmen, dafs das Wasser während $4,5$ auf seinem Maximum und während $15''$ auf seinem Minimum ist. Nennen wir e den Ueberschufs der Endtemperatur über die der Luft, e' den Unterschied zwischen der ursprünglichen Temperatur und dieser, so wie R und R' die Berichtigungen wegen Abkühlung und Erwärmung des Apparats während respective der Perioden $4,5$ und $15''$, so haben wir:

$$R = +(e - 1^{\circ},4) \times 0,049$$

$$R' = -(e + 1^{\circ},4) \times 0,003 + 0^{\circ},03.$$

12) Die constante Gröfse $0^{\circ},03$ ist der Berichtigung hinzugefügt, als ein Ueberschlag für die Erwärmung, wel-

che der Apparat beim Zerbrechen der Kügelchen durch die Hand erlitt. Die Temperatur des Wassers ward gemeiniglich so abgepaßt, daß der mittlere Punkt zwischen der anfänglichen und der Endtemperatur einen halben bis ganzen Grad über der der Luft lag, die gesammte Berichtigung folglich allemal sehr klein war.

13) Der auf Wasser reducirte Werth der verschiedenen Theile des Apparats wurde mit möglichster Genauigkeit bestimmt. Die specifische Wärme des Kupfers und Messings des Kupfergefäßes wurde zu 0,095 angenommen, der des Glases des Glasgefäßes und der Kügelchen durch einen sorgfältigen Versuch zu 0,140. Leder, Kork und Kitt wurden nahe gleichwerthig 1,1 Gran Wasser gefunden, und die specifische Wärme der Lösung ward auch bei jedem Versuch bestimmt.

14) Bei Beschreibung der Versuche sind folgende Abkürzungen gebraucht: *Bar* = Barometerstand; *Luftt.* = Lufttemperatur; *Ta* = Anfangstemperatur des Wassers im Kupfergefäß; *Te* = Endtemperatur desselben; *T.A* = Temperaturanwuchs berichtigt wegen Erwärmung und Abkühlung nach den zuvor gegebenen Formeln; *Aq* = Gewicht des Wassers im Kupfergefäß; *W* = Gewicht des der Lösung der gebildeten Verbindung aequivalenten Wassers. Diefs wird gefunden durch Multiplication des absoluten Gewichts der Lösung mit ihrer specifischen Wärme, die auch gegeben ist; *G* = Gewicht des den Gefäßen und andern zu jedem Versuche angewandten starren Substanzen aequivalenten Wassers.

15) Die Temperaturen sind in Graden der Fahrenheit'schen Skale gegeben, die Barometerstände in englischen Zollen, die Volume des Chlors in Kubikcentimetern, und die Gewichte des Wassers u. s. w. in Grammen; das Volum des Chlorgases erfordert eine Correction sowohl für die Feuchtigkeit als für Temperatur und Druck; ich habe angenommen, daß 100 Kubikcentimeter trocknen Gases bei 32° und unter 29,92 Druck 0,317 Gramm wiegen.

Zinkverbindungen.

16) Zink und Chlor, $\text{Zn} + \text{Cl} + \text{Aq.}$

Bar	29°,47	29°,07	29°,97
Luftt	50°,70	48°,50	50°,80
Ta	47°,97	45°,22	49°,08
Te	55°,20	52°,18	54°,14
T. A.	7°,34	7°,03	5°,12
Aq	136,6 Gm.	143,0 Gm.	143,6 Gm.
W(spec. Wärme 0,76)	2,4	2,4	1,7
G	21,3	21,3	21,3
Cl	141°,4	141°,0	100°,4
Verbindungswärme	2802°	2820°	2811°

Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor als Einheit 2811°

Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 3086°.

Die erste Zahl giebt die Zahl von Graden an, um welche ein dem Chlor an Gewicht gleiche Menge Wasser durch die bei der Verbindung entwickelte Wärme erwärmt werden würde; und die zweite Zahl entspricht der Zahl von Graden für eine dem Zink an Gewicht gleiche Menge Wasser.

17) Zink und Brom, $\text{Zn} + \text{Br} + \text{Aq.}$

Luftt	63°,40	64°,10	68°,3
Ta	61°,30	62°,07	66°,12
Te	66°,94	66°,91	71°,12
T. A.	5°,70	4°,87	5°,03
Aq	152,8 Gm.	155,0 Gm.	158,4 Gm.
W(spec. Wärme 0,62)	2,3	2,0	2,1
G	19,4	19,4	19,4
Br	0,936	0,806	0,847
Verbindungswärme	1063°	1066°	1068°

Mittlere Wärme, bezogen auf Brom als Einheit 1066°

Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 2586°.

18) Zink und Jod, $\text{Zn} + \text{J} + \text{Aq.}$

Luftt	64°,0	63°,80	38°,4
Ta	61°,08	60°,50	36°,74
Te	66°,72	67°,67	42°,42
T. A.	5°,66	7°,24	5°,77

Aq	159,5 Gm.	161,5 Gm.	129,1 Gm.
W (spec. Wärme 0,56)	3,8	4,9	3,2
G	19,7	19,8	21,6
J	2,372	3,084	2,000
Verbindungswärme	436°,7	436°,2	444°,0
Mittlere Wärme, bezogen auf Jod als Einheit	439°		
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit	1720°.		

19) Um in den vorstehenden Fällen die aus dem Lösen der Verbindung entspringende Wärme zu ermitteln, wurden Portionen von jeder, sorgfältig getrocknet, in die dünnen Glaskugeln gebracht und das Gewicht derselben sorgfältig bestimmt, während das normale Verhältniß Wasser zum Lösen derselben in das Glasgefäß gebracht ward.

20) Zinkchlorid und Wasser, $\text{ZnCl} + \text{Aq}$.

Luftt	36°,90	37°,20
Ta	35°,71	36°,05
Te	39°,00	38°,72
T. A	3°,29	2°,63
Aq	131,4 Gm.	129,9 Gm.
W (spec. Wärme 0,76)	10,6	8,4
G	21,7	21,7
ZnCl	3,516	2,750
Verbindungswärme	292°	292°
Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor als Einheit	292°	
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit	320°	

21) Zinkbromid und Wasser, $\text{ZnBr} + \text{Aq}$.

Luftt	54°,00	55°,50
Ta	53°,86	55°,35
Te	56°,36	57°,41
T. A	2°,51	2°,06
Aq	153,9 Gm.	154,9 Gm.
W (spec. Wärme 0,62)	9,1	7,7
G	19,4	19,4
ZnBr	5,077	4,310
Verbindungswärme	127°	122°

Mittlere Wärme, bezogen auf Brom als Einheit 124°,5

Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 302°.

22) Zinkjodid und Wasser, $\text{ZnJ} + \text{Aq}$.

Luftt	58°,60	59°,10	38°,4
Ta	58°,02	59°,12	37°,58
Te	59°,07	60°,21	40°,12
T. A	1°,02	1°,06	2°,52
Aq	159,1 Gm.	159,6 Gm.	125,6
W (spc. Wärme 0,56)	4,8	5,0	10,7
G	19,1	19,6	21,6
ZnJ	3,52	3,92	8,42
Verbindungswärme	66°,5	62°,6	59°,3
Mittlere Wärme, bezogen auf Jod als Einheit	62°,8		
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit	246°		

Eisenverbindungen.

23) Eisen und Chlor, $\text{Fe}_2 + \text{Cl}_2 + \text{Aq} + \text{Fe}$.

Bar	30°,07	29°,97	29°,08
Luftt	50°,50	50°,50	48°,00
Ta	47°,47	47°,67	45°,78
Te	53°,78	54°,08	51°,93
T. A	6°,36	6°,47	6°,23
Aq	133,8 Gm.	143,9 Gm.	143,9 Gm.
W (spc. Wärme 0,74)	2,2	2,4	2,4
G	21,1	21,3	21,4
Cl	131°,7	141°,5	141°,5
Verbindungswärme	2503°	2534°	2505°
Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor als Einheit	2514°		
Mittlere Wärme, bezogen auf Fe_2 als Einheit	4921°.		

24) Es ist wohl zu beachten, daß die genommene Einheit hier nicht, wie beim Zink, das Ganze des gelösten Eisens ist, sondern nur zwei Drittel davon, weil das übrigbleibende Drittel, wie schon erinnert, nicht direct mit dem Chlor in Verbindung tritt.

25) Eisen und Brom, $\text{Fe}_2 + \text{Br}_2 + \text{Aq} + \text{Fe}$.

Luftt	64°,10	49°,00
Ta	61°,81	47°,52

Te	66°,89	53°,55
T. A	5°,10	6°,14
Aq	155,3 Gm.	147°,4 Gm.
W (spec. Wärme 0,60)	2,4	2,7
G	19,4	19,4
Br	0,994	1,145
Verbindungswärme	909°	909°
Mittlere Wärme, bezogen auf Brom als Einheit	909°	
Mittlere Wärme, bezogen auf Fe ₂ als Einheit	3933°.	

26) Eisen und Jod, Fe₂ + J₃ + Aq + Fe.

Luft	63°,40	63°,20	38°,10
Ta	61°,04	50°,30	36°,32
Te	65°,99	65°,83	41°,44
T. A	4°,97	5°,55	5°,17
Aq	157,7 Gm.	162,1 Gm.	126,1 Gm.
W(spc. Wärme 0,54)	4,2	4,8	3,6 Gm.
G	19,6	19,5	21,6
J	2,752	3,151	2,360
Verbindungswärme	327°,8	328°,3	331°,5
Mittlere Wärme, bezogen auf Jod als Einheit			329°,2
Mittlere Wärme, bezogen auf Fe ₂ als Einheit			2299°.

27) Der Zweck, der in den drei folgenden Tafeln auseinander gesetzten Versuche war, die Wärme zu bestimmen, welche sich entwickelt, wenn Lösungen des Sesquichlorids, Sesquibromids und Sesquijodids von Eisen durch Schütteln mit einem Ueberschufs von Eisen in Lösungen von Proto-Verbindungen verwandelt werden. Das Sesquichlorid des Eisens, erhalten durch Wirkung des trocknen Chlorgases auf erhitztes Eisen, war in dem Glasgefäfs in einer, wie gewöhnlich, abgepafsten Menge Wasser gelöst und ein Ueberschufs von Eisen war in eins der kleinen Kügelchen gebracht. Um mir bestimmte Mengen vom Sesquibromid und Sesquijodid des Eisens zu verschaffen, war ich genöthigt eine andere Methode zu Hülfe zu nehmen, da ich es unmöglich fand, diese Verbindungen im trocknen Zustande zu erhalten. Zuerst versuchte ich, einen Ueberschufs von Brom oder

Jod zu Lösungen der Proto-Verbindungen von bekannter Stärke hinzuzufügen; allein als ich den Ueberschufs durch Erwärmung vertreiben wollte, fand ich es, selbst beim Eisensesquibromid, schwierig, die Zersetzung der Sesqui-Verbindung zu verhüten, wenn die Lösung concentrirt war. Endlich ward der Zweck sehr vollständig und leicht erreicht dadurch, dafs ich gewogene Mengen von Brom oder Jod zu Lösungen des Protobromids oder Protojodids setzte, die mehr als das Doppelte der hinzugefügten Menge an Brom und Jod enthielten. Dafs von den Proto-Lösungen mehr angewandt wurde als das Brom oder Jod in den Zustand der Sesqui-Verbindungen zu verwandeln vermochte, hatte den Zweck, die Möglichkeit der Anwesenheit von freiem Brom oder Jod zu verhindern; und da die Resultate dieselben waren, der Ueberschufs der Proto-Lösung möchte gröfser oder kleiner seyn, so störte dies offenbar den Erfolg des Versuchs durchaus nicht. Bei Reduction der Resultate haben wir demnach zu erinnern, dafs die gebildete Sesqui-Verbindung das Dreifache der hinzugesetzten und in den Tafeln mit $\text{Br} \times 3$ und $\text{J} \times 3$ bezeichneten Menge von Brom und Jod enthielt.

28) Eisen-Sesquichlorid und Eisen, $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ Aq} + \text{Fe}$.

Luftt	61°,80	62°,50	43°,00
Ta	61°,85	61°,35	41°,21
Te	63°,34	64°,29	45°,45
T. A	1°,46	2°,92	4°,25
Aq	132,8 Gm.	144,3 Gm.	151,4 Gm.
W (spec. Wärme 0,73)	3,0	6,8	10,1
G	21,8	21,4	19,9
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$	0,856	1,895	2,900
Verbindungswärme	406°	402°	402°
Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor im Cl_3			
als Einheit			402°,5
Mittlere Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2			
als Einheit			788°.

29) Eisensesquibromid und Eisen, $\text{Fe}_2\text{Br}_3\text{Aq} + \text{Fe}$.

Luftt	44°,40	46°,70	47°,20
Ta	44°,46	46°,23	45°,77
Te	46°,68	49°,02	50°,84
T. A	2°,23	2°,81	5°,14
Aq	152,6 Gm.	152,4 Gm.	152,1 Gm.
W (spec. Wärme 0,60)	6,3	7,3	12,9
G	19,6	19,6	19,6
Br \times 3	2,163	2,739	5,199
Verbindungswärme	184°,0	183°,9	182°,5
Mittlere Wärme, bezogen auf Brom im Br_3 als Einheit			183°,5
Mittlere Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_3 als Einheit			794°.

30) Eisensesquijodid und Eisen, $\text{Fe}_2\text{J}_3\text{Aq} + \text{Fe}$.

Luftt	47°,40	47°,00	51°,10
Ta	46°,41	46°,87	50°,15
Te	49°,22	49°,24	54°,66
T. A	2°,80	2°,38	4°,58
Aq	151,2 Gm.	150,5 Gm.	146,8 Gm.
W (spec. Wärme 0,54)	9,1	6,8	17,7
G	20,0	19,9	19,8
J \times 3	4,497	3,741	7,596
Verbindungswärme	112°,3	112°,8	111°,1
Mittlere Wärme, bezogen auf Jod im J_3 als Einheit			112°,1
Mittl. Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2 als Einheit			783°.

31) Zur Vervollständigung dieses Theils der Untersuchung bleibt nur noch übrig die Wärme zu bestimmen, welche bei Lösung des Sesquichlorids, Sesquibromids und Sesquijodids von Eisen im Wasser entwickelt wird. Diefs gelang mir nur beim Sesquichlorid, da, wie schon erwähnt, alle meine Versuche zur Erhaltung der beiden anderen Verbindungen im wasserfreien Zustande mißglückten. Selbst eine concentrirte Lösung des Eisensesquibromids läßt beim Abdampfen Brom entweichen. Wird die Abdampfung bis zur Trockenheit fortgesetzt,

und die trockne Masse genau bis zum Schmelzpunkt erhitzt, so bleibt eine rothe Substanz zurück, bestehend aus einem Atom Protobromid und einem Atom Sesquibromid (Fe_4Br_3). Als eine Annäherung für die Wärme, welche beim Lösen dieser Verbindung entwickelt werden würde, kann man indess annehmen, daß sie zu der beim Lösen des Eisensesquichlorids entwickelten Wärme in derselben Beziehung stehe, welche, wie schon nachgewiesen, bei den analogen Zinkverbindungen stattfindet (20, 21, 22).

32) Eisensesquichlorid und Wasser, $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{Aq}$.

Luftt	60°,5	41°,4
Ta	60°,2	41°,02
Te	61°,93	42°,10
T. A	1°,68	1°,04
Aq	132,8 Gm.	120,4 Gm.
W	2,7	1,6
G	21,7	19,3
Fe_2Cl_3	0,856	0,504
Verbindungswärme	466°	441°
Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor im Cl_3 als Einheit		453°
Mittlere Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2 als Einheit		887°.

33) Aus dem eben angegebenen Grundsatz können wir, als eine rohe Annäherung, schliessen, daß die bei Lösung des Eisensesquibromids entwickelte Wärme (bezogen auf Eisen als Einheit) seyn würde 837°, und die bei Lösung des Sesquijodids entbundene 682°.

34) Substituiren wir nun die durch vorstehende Versuche erhaltenen Zahlenwerthe für die bekannten Größen in den zuvor gegebenen Gleichungen, so erhalten wir:

$$x = 3086^\circ - 320^\circ \pm X \quad (16 ; 20)$$

$$x' = 2586^\circ - 302^\circ \pm X' \quad (17 ; 21)$$

$$x'' = 1720^\circ - 246^\circ \pm X'' \quad (18 ; 22)$$

$$y = 4921^{\circ} - 887^{\circ} - 788^{\circ} \pm Y \quad (23 ; 32 ; 28)$$

$$y' = 3933^{\circ} - 837^{\circ} - 794^{\circ} \pm Y' \quad (25 ; 33 ; 29)$$

$$y'' = 2299^{\circ} - 682^{\circ} - 783^{\circ} \pm Y'' \quad (26 ; 33 ; 30).$$

Aus diesen Gleichungen folgern wir:

$$x \text{ oder } \text{Zn} + \text{Cl} = 2766^{\circ} \pm X$$

$$x' \text{ oder } \text{Zn} + \text{Br} = 2284^{\circ} \pm X'$$

$$x'' \text{ oder } \text{Zn} + \text{J} = 1474^{\circ} \pm X''$$

$$y \text{ oder } \text{Fe}_2 + \text{Cl}_3 = 3246^{\circ} \pm Y$$

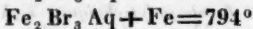
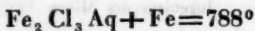
$$y' \text{ oder } \text{Fe}_2 + \text{Br}_3 = 2302^{\circ} \pm Y'$$

$$y'' \text{ oder } \text{Fe}_2 + \text{J}_3 = 834^{\circ} \pm Y''.$$

35) Man muß sich erinnern, daß jeder der Buchstaben X , X' etc. zwei unbekannte Größen bezeichnet: erstlich, die Temperaturänderung aus der Aenderung des Aggregatzustandes der Metalltheilchen bei dem Uebergange aus ihrem gewöhnlichen Zustand in den, in welchem sie im trocknen Salz vorhanden sind; und zweitens die Temperaturänderung aus der ähnlichen Aenderung des Aggregatzustandes des elektro-negativen Elements. Der wirkliche Werth dieser Größen kann nicht durch directe Versuche bestimmt werden; allein es ist wahrscheinlich, daß für die Combinationen desselben Metalls die Unterschiede zwischen X , X' , X'' und zwischen Y , Y' , Y'' hauptsächlich aus der Aenderung des Aggregatzustandes nicht des metallischen, sondern des elektro-negativen Elements entspringen. Da nun die Wärme, welche aus der Verdichtung des Chlors vom Gaszustande zu dem, was vielleicht starrer Salzzustand (*saline solide state*) genannt werden kann, hervorgeht, weit größer ist als die, welche aus dem Uebergange des flüssigen Broms oder starren Jods in denselben Zustand entspringt, so würde es ein Gegenstand von großem Interesse seyn, die Wärme zu bestimmen, welche beim Uebergange dieser Körper aus einem physikalischen Zustand in den andern entwickelt oder verschluckt wird; sie würde uns befähigen, die Verbindungswärme eines

jeden Körpers in einem und demselben physischen Zustand zu vergleichen. Bis jetzt habe ich dieß nur bei der Solidification des Broms versucht, und als das Resultat eines sehr unvollkommenen Versuchs kann ich angeben, daß die Wärme, welche beim Uebergange dieser Substanz aus dem flüssigen in den starren Zustand entwickelt wird, hinreichend ist, ein gleiches Gewicht Wasser um 24° zu erwärmen. Der Betrag dieser Wärme ist offenbar zu gering, um die in den Unterschieden von x' und x'' , von y' und y'' beobachteten Unterschiede zu erklären. Es folgt daraus, daß Brom und Jod, in demselben physischen Zustand, sehr ungleiche Wärmemengen bei ihrer Verbindung mit Metallen entwickeln.

36) Aus dem Vergleich der Zahlen, welche in vorstehenden Versuchen (28, 29, 30) für die Wärme hergeleitet ist, welche entwickelt wird, wenn die Eisensesqui-Verbindungen durch Aufnahme der Hälfte ihres Eisengehalts in die entsprechenden Proto-Verbindungen verwandelt werden, geht der sehr interessante allgemeine Satz hervor, daß, bezogen auf das eintretende Eisen als Einheit, die entwickelte Wärme bei allen diesen Verbindungen dieselbe ist. In der That haben wir:



Die kleinen Unterschiede dieser Zahlen liegen gänzlich innerhalb der Gränzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler, und lassen keinen Zweifel an der Richtigkeit des aufgestellten Satzes übrig.

37) Ich hoffe künftig Gelegenheit zu haben, eine bereits angefangene ausgedehntere Reihe von Versuchen über die Wärme zu beschreiben, die bei Verbindung anderer Elemente mit Chlor, Brom und Jod entwickelt wird; bis zu jener Gelegenheit werde ich jede fernere allgemeine Bemerkung über die vorstehenden Resultate

versparen. Mittlerweile lassen diese sich folgendergestalt recapituliren:

1) Die bei Verbindung einer gegebenen Menge Zink mit Chlorgas entwickelte Wärme ist hinreichend ein gleiches Gewicht Wasser, um 2766° in seiner Temperatur zu erhöhen, während die bei Verbindung desselben Metalls mit Brom und Jod entwickelte Wärme jenes respective um 2284° und 1474° erwärmen würde.

2) Die Wärme, entwickelt bei der Verbindung des Eisens mit Chlor, Brom und Jod (die immer unter der Form Fe_2Cl_3 , Fe_2Br_3 , Fe_2J_3 stattfindet) reicht hin ein gleiches Gewicht Wasser um respective 3246° , 2302° und 834° zu erwärmen.

3) Wenn Lösungen des Sesquichlorids, Sesquibromids und Sesquijodids durch Aufnahme von Eisen in Proto-Verbindungen verwandelt werden, so wird bei allen, für eine gleiche Menge Eisen, eine gleiche Menge Wärme entwickelt.

VII. *Ueber die bewegende Kraft der Wärme;* *von E. Clapeyron.*

Ingenieur des Mines.

(Aus dem *Journ. de l'ecole polytechnique*, T. XIV (1834) p. 170.

Dieser bisher nur von Wenigen (unter andern von Suerman; *Annalen*, Bd. XXXI S. 491) beachtete Aufsatz schien seiner Wichtigkeit wegen noch jetzt ein volles Recht zur Aufnahme zu haben.)

I.

Es giebt wenige, der Beachtung der Mathematiker und Physiker würdigere Aufgaben als die, welche sich auf die Constitution der Gase und Dämpfe beziehen; die Rolle, welche sie in der Natur spielen, und der Nutzen, den sie der Industrie gewähren, erklären das Daseyn der vielen und wichtigen Arbeiten, deren Gegenstand sie waren; allein diese schwierige Aufgabe ist bei weitem noch

nicht erschöpft. Das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz stellen die Beziehungen fest, die zwischen dem Volum, dem Druck und der Temperatur einer selben Gasmenge stattfinden, und alle beide sind seit langer Zeit von den Physikern anerkannt. Die neueren Versuche von Arago und Dulong lassen, innerhalb sehr ausgedehnter Druckgränzen, keinen Zweifel an der Richtigkeit des ersten übrig; allein diese wichtigen Resultate lehren nichts über die Wärmemenge, welche die Gase besitzen und bei Erhöhung des Drucks oder Senkung der Temperatur entweichen lassen; sie geben nicht das Gesetz der specifischen Wärmen unter constantem Druck und bei constantem Volum. Dieser Theil der Wärmetheorie ist indess der Gegenstand gründlicher Untersuchungen gewesen, von denen ich nur die Arbeit von Delaroche und Bérard nennen will. Endlich hat Dulong in einer Abhandlung, betitelt: »*Recherches sur la chaleur spécifique des fluides élastiques*«¹⁾, durch Versuche über allem Zweifel festgestellt, *dafs gleiche Volume von allen elastischen Flüssigkeiten, genommen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck, wenn sie plötzlich um einen gleichen Bruchtheil ihre Gröfse, zusammengedrückt oder ausgedehnt werden, eine gleiche absolute Wärmemenge entwickeln oder verschlucken.*

Laplace und später Poisson haben über diesen Gegenstand sehr merkwürdige theoretische Untersuchungen veröffentlicht, die indess auf hypothetischen, wie es scheint, einwurfsfähigen Angaben beruhen. Sie nehmen an, dafs das Verhältnifs der specifischen Wärme bei constantem Volum zur specifischen Wärme unter constantem Druck unveränderlich sey, und dafs die von den Gasen absorbirten Wärmemengen proportional ihrer Temperatur seyen.

Endlich mufs ich unter den über die Wärmetheorie erschienenen Werken noch das von Hrn. S. Carnot:

1) Annalen, Bd. XVI S. 199 und 438.

»*Réflexions sur la puissances motrice du feu*« (1824), erwähnen. Die Idee, welche seinen Untersuchungen zur Grundlage dient, scheint mir fruchtbar und einwurfsfrei; seine Beweise stützen sich auf die *Ungereimtheit, die es haben würde, anzunehmen, dafs es möglich sey aus nichts bewegende Kraft oder Wärme zu erschaffen*. Folgendes sind einige Theoreme, zu welchen diese neue Art von Schlufsfolgerung führt.

1) *Wenn ein Gas ohne Aenderung eines bestimmten Werths von Temperatur, Volum und Druck zu einem anderen ebenfalls bestimmten Werth von Volum und Druck übergeht, so ist die verschluckte oder ausgegebene Wärme stets dieselbe, von welcher Natur auch das zum Versuche genommene Gas seyn möge.*

2) *Der Unterschied zwischen der specifischen Wärme unter constantem Druck und der specifischen Wärme bei constantem Volum ist gleich für alle Gase.*

3) *Wenn ein Gas sein Volum ohne Temperaturänderung ändert, so stehen die von demselben verschluckten oder entwickelten Wärmemengen in arithmetischer Progression, sobald die Vergrößerungen oder Verringerungen des Volums eine geometrische Progression bilden.*

Dieses neue Mittel der Beweisführung scheint mir beachtungswerth für die Mathematiker zu seyn. Es scheint mir gegen jeden Einwurf gesichert zu seyn, und erlangt eine neue Wichtigkeit, seit Dulong's Arbeiten das erste der genannten Theoreme auf dem Wege der Erfahrung erwiesen haben.

Ich glaube daher, dafs es einiges Interesse habe, diese Theorie wieder aufzunehmen. Hr. S. Carnot vermeidet den Gebrauch der mathematischen Analyse; durch eine Reihe delicates und schwer faßlicher Schlüsse gelangt er zu Resultaten, die sich ohne Mühe aus einem allgemeineren Gesetze herleiten lassen, welches ich aufzustellen versuchen werde. Bevor ich jedoch in die Ma-

te.

terie eingehe, ist es nützlich auf das Fundamental-Axiom zurückzukehren, welches den Untersuchungen des Hrn. Carnot zur Grundlage dient, und auch mein Ausgangspunkt seyn wird.

II.

Seit langer Zeit hat man bemerkt, dafs man die Wärme zur Entwicklung von bewegender Kraft anwenden kann, und umgekehrt, dafs sich mit bewegender Kraft Wärme entwickeln läfst. Im ersten Fall mufs man bemerken, dafs immer ein Uebergang einer bestimmten Wärmemenge stattfindet aus einem Körper von gegebener Temperatur in einen Körper von niedrigerer Temperatur. So wird bei den Dampfmaschinen die Erzeugung der mechanischen Kraft begleitet von dem Uebergange eines Theils der Wärme, entwickelt auf dem Feuerheerd, dessen Temperatur sehr hoch ist, zu dem Wasser des Condensators, dessen Temperatur weit niedriger ist.

Umgekehrt ist es immer möglich, den Uebergang der Wärme aus einem heifsen Körper in einen kalten zur Erzeugung einer mechanischen Kraft zu verwenden; man braucht dazu nur einen Apparat, ähnlich den gewöhnlichen Dampfmaschinen, zu construiren, in welchem der heifse Körper zur Bildung, und der kalte zur Verdichtung des Dampfes dient.

Daraus folgt, dafs allemal, wenn unmittelbarer Contact zwischen zwei Körpern von ungleicher Temperatur stattfindet und die Wärme unvermittelt von einem zum andern übergeht, ein Verlust an lebendiger Kraft, an mechanischer Kraft oder an Wirkungsgröfse eintritt. Es giebt mithin in allen Apparaten, die bestimmt sind, die von der Wärme entwickelte bewegende Kraft zu verwirklichen, allemal einen Kraftverlust, sobald zwischen Körpern von verschiedener Temperatur eine directe Wärmemittheilung stattfindet, und dem zufolge könnte der Maximum-Effect blofs durch einen Apparat verwirklicht

werden, in welchem nur zwischen Körpern von gleichen Temperaturen Contact stattfände.

Das, was wir von der Theorie der Gase und Dämpfe wissen, zeigt nun die Möglichkeit, diesen Zweck zu erreichen.

Denken wir uns nämlich zwei Körper, gehalten den einen in einer Temperatur T , den andern in einer niedrigeren t , wie z. B. die Wände eines Dampfkessels, in welchem die durch die Verbrennung entwickelte Wärme unaufhörlich diejenige ersetzt, welche der gebildete Dampf fortführt; und den Condensator einer gewöhnlichen Dampfmaschine, in welchem ein Strom kalten Wassers jeden Augenblick die Wärme wegnimmt, welche der Dampf bei seiner Verdichtung entwickelt, und die, welche von seiner eigenen Temperatur her stammt. Zur größeren Einfachheit wollen wir den ersten Körper A und den zweiten B nennen.

Dieses gesetzt, nehme man irgend ein Gas bei der Temperatur T und setze es in Berührung mit der Wärmequelle A ; sein Volum v_0 sey durch die Abscisse AB , und sein Druck durch die Ordinate CB vorgestellt (S. Fig. 13 Taf. II).

Ist das Gas in einem ausdehnensamen Gefäße enthalten, und läßt man es sich ausbreiten in ein Vacuum, wo es weder durch Strahlung, noch durch Berührung Wärme verliert, so liefert ihm die Wärmequelle A in jedem Augenblick die Wärmemenge, welche seine Volumsvergrößerung latent macht, und es wird dieselbe Temperatur T behalten. Dagegen nimmt sein Druck nach dem Mariotte'schen Gesetze ab. Das Gesetz dieser Abnahme kann geometrisch vorgestellt werden durch eine Curve CE , deren Abscissen die Volume und deren Ordinaten die entsprechenden Drucke sind.

Nehmen wir an, die Ausdehnung des Gases werde fortgesetzt, bis das ursprüngliche Volum AB zu AD geworden ist, und sey DE der diesem neuen Volum

entsprechende Druck. Bei seiner Ausdehnung wird das Gas eine Quantität mechanischer Action entwickelt haben, die das Integral des Products aus dem Druck in das Differential des Volums zum Werth hat, und die geometrisch vorgestellt wird durch die Fläche begriffen zwischen der Abscissenaxe, den beiden Ordinaten CB , DE und dem Stück DE der Hyperbel.

Gesetzt nun, man nehme den Körper A weg, und das Gas fahre fort sich in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle auszudehnen; alsdann wird ein Theil seiner fühlbaren Wärme latent, seine Temperatur nimmt ab, und sein Druck wird fortdauernd schwächer, in einer rascheren Weise und nach einem unbekannten Gesetze, welches geometrisch vorgestellt werden kann durch eine Curve EF , deren Abscissen die Volume und deren Ordinaten die entsprechenden Drucke sind. Wir wollen annehmen, dafs die Ausdehnung des Gases fortgesetzt sey, bis die allmäligen Verringerungen seiner fühlbaren Wärme es von der Temperatur T des Körpers A zu der Temperatur t des Körpers B herabgebracht haben. Sein Volum wird alsdann AG und der entsprechende Druck FG seyn.

Eben so sieht man, dafs das Gas während dieses zweiten Theils seiner Ausdehnung eine Quantität mechanischer Action entwickelt, die durch den Flächeninhalt des gemischtlinigen Trapezes $DEFG$ vorgestellt wird.

Nachdem nun das Gas auf die Temperatur t des Körpers B geführt worden, bringe man es mit diesem zusammen. Comprimirt man das Gas in einer für die Wärme undurchdringlichen, aber mit dem Körper B in Berührung gesetzten Hülle, so wird die Temperatur des Gases vermöge der durch die Compression entwickelten latenten Wärme zu steigen suchen, aber sie wird in demselben Maafse von dem Körper B absorbirt, und mithin die Temperatur des Gases gleich t bleiben. Dem zufolge wird der Druck nach dem Mariotte'schen Gesetze wach-

sen; geometrisch wird er vorgestellt durch die Ordinate einer Hyperbel KF , deren entsprechende Abscissen die Volume vorstellen. Nehmen wir an, die Compression sey so weit getrieben, daß die durch sie aus dem Gase entwickelte und von dem Körper B absorbirte Wärme genau derjenigen gleich sey, welche dem Gase, während seiner Ausdehnung in Berührung mit der Wärmequelle A , von dieser in dem ersten Theil der Operation mitgetheilt wurde. Es sey alsdann AH das Volum des Gases und HK der entsprechende Druck. In diesem Zustand besitzt das Gas dieselbe absolute Wärmemenge wie im Moment, da man die Operation anfangt, als es das Volum AB unter dem Druck CB einnahm. Entfernt man also den Körper B , und fährt man fort das Gas in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle zu comprimiren, bis das Volum AH auf das Volum AB reducirt ist, so wächst seine Temperatur allmählig durch die Entwicklung der vom Drucke fühlbar gemachten latenten Wärme. Der Druck nimmt gleichfalls zu, und sobald das Volum auf AB reducirt ist, wird die Temperatur wieder T und der Druck wieder BC . In der That sind die successiven Zustände, in welchen eine selbe Gewichtsmenge Gas sich befinden kann, charakterisirt durch das Volum, den Druck, die Temperatur und ihre absolute Wärmemenge. Sind von diesen vier Größen zwei gegeben, so folgen die beiden andern daraus; sind sonach in dem behandelten Falle die absolute Wärmemenge und das Volum wieder geworden, was sie zu Anfange der Operation waren, so kann man gewiß seyn, daß auch die Temperatur und der Druck ihren damaligen Werth besitzen werden. Folglich wird das unbekannte Gesetz, nach welchem der Druck bei Volumverringerung des Gases in seiner für die Wärme undurchdringlichen Hülle sich ändert, vorgestellt seyn durch eine Curve KC , die durch den Punkt C geht, deren Abscissen immer die Volume und deren Ordinate die Drucke bedeuten.

Indefs hat die Verringerung des Gasvolums von AG auf AB eine Quantität mechanischer Action verzehrt, die, aus den bereits vorhin entwickelten Gründen, vorgestellt seyn wird durch die beiden gemischtlinigen Trapeze $FGHK$ und $KHBC$. Subtrahiren wir diese beiden Trapeze von den beiden ersten $CBDE$ und $EDGF$, welche die während der Ausdehnung entwickelte Wirkungsgröße vorstellen, so wird der Unterschied, der gleich ist dem krummlinigen Parallellogramm $CEFK$, die Wirkungsgröße vorstellen, die entwickelt wurde in dem Cyclus der eben beschriebenen Operationen, nach Ablauf derer das Gas sich genau wieder in seinem ursprünglichen Zustand befindet.

Indefs ist die ganze Wärmemenge, welche der Körper A dem Gase lieferte, während dieses sich in Berührung mit ihm ausdehnte, in den Körper B übergegangen, während das Gas sich in Berührung mit diesem verdichtete.

Hier ist also vermöge des Uebergangs der Wärme aus einem heißen Körper in einen kalten eine mechanische Kraft entwickelt, und dieser Uebergang ist bewerkstelligt, ohne daß eine Berührung zwischen Körpern von ungleicher Temperatur stattgefunden hat.

Die umgekehrte Operation ist gleichfalls möglich; nehmen wir z. B. dasselbe Gasvolum AB bei der Temperatur T und unter dem Druck BC , schliessen es in eine für die Wärme undurchdringliche Hülle ein, und dehnen es aus bis seine Temperatur allmähig gleich t geworden; fahren wir mit der Ausdehnung in derselben Hülle fort, nachdem wir jedoch den Körper B , der dieselbe Temperatur hat, eingeführt haben. Dieser wird dem Gase die nöthige Wärme liefern, um sich auf seiner Temperatur zu erhalten, und wir werden die Operation so weit treiben, bis der Körper B dem Gase die Wärme gegeben, welche er in der vorhergehenden Operation von ihm empfangen hat. Nehmen wir hierauf den Körper B fort und verdichten das Gas in einer für die

Wärme undurchdringlichen Hülle, bis seine Temperatur wieder gleich T geworden. Nähern wir alsdann den Körper A , welcher dieselbe Temperatur besitzt, und fahren mit dem Zusammendrücken fort, bis alle vom Körper B aufgenommene Wärme dem Körper A wiedergegeben ist. Das Gas besitzt alsdann dieselbe Temperatur und dieselbe absolute Wärmemenge wie zu Anfang der Operation, und daraus folgt, daß es dasselbe Volumen einnimmt und demselben Druck unterliegt.

Hier durchläuft das Gas allmählig, aber in umgekehrter Ordnung, alle Stufen von Temperatur und Druck, welche es in der ersten Reihe von Operationen durchlaufen hat; folglich sind die Ausdehnungen zu Zusammendrückungen geworden, und so umgekehrt, aber sie folgen demselben Gesetz. Mithin werden die Wirkungsgrößen, welche im ersten Fall entwickelt wurden, im zweiten absorbiert, und umgekehrt, aber sie behalten dieselben Zahlenwerthe, denn die Elemente der Integrale, aus denen sie bestehen, sind dieselben.

Man sieht demnach, daß wenn man durch die angezeigte Methode Wärme aus einem Körper, der in bestimmter Temperatur gehalten wird, übergehen läßt in einen anderen, in niedrigerer Temperatur gehaltenen Körper, eine gewisse GröÙe von mechanischer Wirkung entwickelt wird, die gleich ist der, welche man verwenden muß, um, durch den zuletzt erwähnten umgekehrten Proceß, dieselbe Wärmemenge aus dem kalten Körper in den warmen übergehen zu lassen.

Zu einem ähnlichen Resultat kann man gelangen, wenn man irgend eine Flüssigkeit in Dampf verwandelt. Nehmen wir nämlich diese Flüssigkeit und setzen sie, in einer ausdehnbaren und für die Wärme undurchdringlichen Hülle, mit dem Körper A in Berührung. Wir wollen voraussetzen, die Temperatur der Flüssigkeit sey gleich der Temperatur T des Körpers A . Tragen wir auf die Abscissenaxe AX (Taf. II Fig. 14) eine dem Vo-

lum der Flüssigkeit gleiche Gröfse AB auf, und auf eine mit der Ordinatenaxe AY parallele Linie eine Gröfse gleich dem der Temperatur T entsprechenden Druck des Dampfs der Flüssigkeit.

Vergrößern wir das Volum der Flüssigkeit, so geht ein Theil derselben in den Dampfzustand über, und da die Wärmequelle A die zur Bildung des Dampfs nöthige latente Wärme liefert, so bleibt die Temperatur constant und gleich T . Trägt man nun auf die Abscissenaxe Gröfsen auf, welche die von dem Gemenge aus Flüssigkeit und Dampf allmählig eingenommenen Volume vorstellen, und nimmt als Ordinaten die entsprechenden Werthe des Drucks, so wird, da dieser constant bleibt, die Curve der Drucke sich auf eine gerade, der Abscissenaxe CE parallele Linie reduciren.

Sobald eine gewisse Menge Dampf gebildet ist, und das Gemenge aus Flüssigkeit und Dampf ein Volum AD einnimmt, kann man den Körper A wegnehmen und die Ausdehnung fortsetzen. Alsdann geht eine neue Menge der Flüssigkeit in den Gaszustand über, und da ein Theil der fühlbaren Wärme latent wird, so nimmt die Temperatur ab, gleich wie der Druck. Gesetzt nun, man treibe die Ausdehnung so weit, bis die Temperatur abnehmend allmählig gleich der Temperatur t des Körpers B geworden, und sey AF das Volum und FG der Druck, welche derselben entsprechen. Das Gesetz der Veränderung des Drucks wird gegeben seyn durch eine Curve EG , die durch die Punkte E und G geht.

Während des ersten Theils der beschriebenen Operation wird man eine Wirkungsgröfse entwickelt haben, die ausgedrückt ist durch den Flächenraum des Rechtecks $BCE D$ und der des gemischtlinigen Trapezes $EGFD$.

Nähern wir nun den Körper B , setzen ihn in Berührung mit dem Gemenge aus Flüssigkeit und Dampf, und verringern allmählig das Volum dieses Gemenges. Ein

Theil des Dampfes wird in den flüssigen Zustand übergehen, und da die latente Wärme, welche er bei seiner Verdichtung entwickelt, in demselben Maafse von dem Körper B absorbirt wird, so bleibt die Temperatur constant und gleich t . So fahren wir fort das Volum zu verringern, bis alle im ersten Theil der Operationen vom Körper A gelieferte Wärme dem Körper B wiedergegeben ist.

Sey AH das Volum, welches alsdann das Gemenge von Dampf und Flüssigkeit einnimmt; der entsprechende Druck wird KH gleich GF seyn. Da während der Verringerung des Volums von AT auf AH die Temperatur gleich t bleibt, so wird zwischen diesen beiden Gränzen das Gesetz des Drucks vorgestellt durch die der Abscissenaxe parallele Linie KG .

Auf diesen Punkt gelangt, besitzt das Gemenge von Dampf und Flüssigkeit, welches unter dem Druck KH und bei der Temperatur t das Volum AH einnimmt, dieselbe absolute Wärmemenge, welche die Flüssigkeit zu Anfange der Operation besafs. Entfernt man also den Körper B und fährt fort mit der Verdichtung in einem für die Wärme undurchdringlichen Gefäfs, bis das Volum wieder gleich AB geworden, so hat man dieselbe Masse, dasselbe Volum einnehmend und dieselbe Wärmemenge besitzend, wie zu Anfang der Operation; ihre Temperatur und ihr Druck müssen demnach auch dieselben wie zu jenem Zeitpunkt seyn; demnach wird wieder die Temperatur gleich T und der Druck gleich CB seyn. Das Gesetz der Drucke während dieses letzten Theils der Operation wird also gegeben durch eine Curve, die durch die Punkte K und C geht, und die bei der Verringerung des Volums von AF auf AB absorbirte Wirkungsgröfse wird vorgestellt durch das Rechteck $FHKG$ und das gemischtlinige Trapez $BCKH$.

Subtrahirt man demnach von der Wirkungsgröfse, die während der Ausdehnung entwickelt wird, diejenige,

welche während der Zusammendrückung absorbirt wird, so hat man als Unterschied den Flächenraum des gemischtlinigen Parallelogramm $CEGK$; er repräsentirt die Wirkungsgröße, entwickelt während der ganzen Reihe der beschriebenen Operationen, am Schlusse derer die angewandte Flüssigkeit sich wieder in ihrem ursprünglichen Zustande befindet.

Man muß indess bemerken, daß alle vom Körper A mitgetheilte Wärme in den Körper B übergegangen ist, und daß dieser Uebergang geschah, ohne daß ein anderer Contact als zwischen Körpern von gleicher Temperatur stattfand.

Auf dieselbe Weise läßt sich zeigen, daß man bei den Gasen, wenn man die nämliche Operation in umgekehrter Ordnung wiederholt, die Wärme des Körpers B zum Körper A übergehen lassen kann, aber daß dies Resultat nur erhalten wird durch Absorption einer Bewegungsgröße gleich der, welche der Uebergang derselben Wärmemenge aus dem Körper A in den Körper B entwickelt hat.

Aus dem Obigen geht hervor, daß eine Quantität mechanischer Action und eine Quantität Wärme, die von einem heißen zu einem kalten Körper übergehen kann, Größen gleicher Natur sind, und daß es möglich ist, die eine durch die andere zu ersetzen; eben so wie in der Mechanik ein von einer gewissen Höhe herabfallender Körper und eine mit Geschwindigkeit begabte Masse zwei Größen gleicher Ordnung sind, und man durch physische Agentien die eine in die andere verwandeln kann.

Daraus folgt ebenfalls, daß die Wirkungsgröße F , entwickelt durch den Uebergang einer gewissen Wärmemenge C aus einem in der Temperatur T gehaltenen Körper in einen anderen B , der mittelst einer der zuvor beschriebenen Operationen in der Temperatur t gehalten wurde, dieselbe ist für jegliches Gas oder jegli-

che Flüssigkeit, und dafs sie zugleich die grösste ist, die sich möglicherweise verwirklichen läfst. Gesetzt nämlich, dafs es, indem man durch jeden andern Procefs die Wärmemenge C aus dem Körper A in den Körper B übergehen läfst, möglich sey eine gröfsere Quantität mechanischer Action F' zu verwirklichen, so werden wir einen Theil F davon anwenden, um, durch eins der beiden von uns beschriebenen Mittel, die Wärmemenge C vom Körper B zum Körper A zurückzuführen; die zu diesem Zweck angewandte lebendige Kraft F würde, wie wir gesehen, gleich seyn der, welche der Uebergang derselben Wärmemenge C vom Körper A zum Körper B entwickelt hätte; sie ist also zufolge der Hypothese kleiner als F' ; es würde also eine Wirkungsgröfse $F' - F$ erzeugt worden seyn, die aus sich selbst und ohne Wärmeverbrauch erschaffen wäre, eine Ungereimtheit, die zu der Möglichkeit führen würde, Kraft oder Wärme umsonst und im unendlichen Maafse zu erschaffen. Die Unmöglichkeit eines solchen Resultats scheint mir als ein Fundamentalaxiom angenommen werden zu können. Der Beweis, welchen Lagrange durch Rollen von dem Princip der virtuellen Geschwindigkeiten gegeben, und den man nie in Zweifel zu ziehen gesucht hat, scheint mir auf etwas Aehnlichem zu beruhen.

Auf dieselbe Weise würde man beweisen, dafs es kein Gas und keinen Dampf giebt, der, angewandt, um durch die beschriebenen Processe Wärme aus einem heifsen in einen kalten Körper überzuführen, eine gröfsere Wirkungsgröfse entwickeln könnte, als irgend ein anderes Gas oder ein anderer Dampf.

Wir werden also als Grundlage unserer Untersuchungen die folgenden Sätze annehmen.

Wenn Wärme aus einem Körper zu einem andern in niedrigerer Temperatur gehaltenen übergeht, so kann sie eine gewisse Quantität mechanischer Action erzeugen; allemal wenn Körper von verschiedener Temperatur ein-

ander berühren, findet Verlust an lebendiger Kraft statt. Der Maximum-Effect findet statt allemal, wenn der Uebergang der Wärme aus einem heißen in einen kalten Körper durch eins der von uns beschriebenen Mittel stattfindet. Ueberdies ist er unabhängig von der chemischen Natur der angewandten Flüssigkeit oder des angewandten Gases, von dessen Quantität und dessen Druck; so daß das Maximum der Wirkungsgröße, welche durch den Uebergang einer bestimmten Wärmemenge aus einem heißen Körper in einen kalten entwickelt werden kann, unabhängig ist von der Natur der Agentien, die zu ihrer Verwirklichung dienen.

III.

Wir wollen nun die im vorstehenden Paragraph beschriebenen Operationen analytisch übersetzen, werden daraus das Maximum der Wirkungsgröße ableiten, welche der Uebergang einer gegebenen Wärmemenge aus einem Körper von bestimmter Temperatur zu einem andern von niedrigerer Temperatur erzeugt, und werden sonach zu neuen Beziehungen gelangen zwischen dem Volum, dem Druck, der Temperatur und der absoluten Wärmemenge oder latenten Wärme der starren, flüssigen oder gasigen Körper.

Nehmen wir unsere beiden Körper A und B wieder vor, und setzen voraus, die Temperatur t des Körpers B sey um eine unendlich kleine Größe dt niedriger als die Temperatur t des Körpers A . Nehmen wir zuvörderst an, es sey ein Gas, welches zur Uebertragung der Wärme aus dem Körper A in den Körper B diene. Sey v_0 das Volum des Gases unter dem Druck p_0 und bei der Temperatur t_0 , seyen p und v das Volum und der Druck derselben Gewichtsmenge Gas bei der Temperatur t des Körpers A ; das Mariotte'sche Gesetz, combinirt mit dem von Gay-Lussac, errichtet zwischen diesen Größen die Beziehung:

$$p v = \frac{p_0 v_0}{267 + t_0} (267 + t),$$

oder wenn zur Vereinfachung

$$\frac{p_0 v_0}{267 + t_0} = R$$

gesetzt wird:

$$p v = R (267 + t).$$

Der Körper *A* werde mit dem Gase in Berührung gesetzt. Sey $me = v$, $ae = p$ (Fig. 15 Taf. II). Dehnt man das Gas um eine unendlich kleine Gröfse $dv = eg$ aus, so wird, wegen Anwesenheit der Wärmequelle *A*, die Temperatur constant bleiben, der Druck aber abnehmen und gleich der Ordinate *bg* werden. Nun entferne man den Körper *A* und dehne das Gas in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle um eine unendlich kleine Gröfse *gh* aus, bis die latent gewordene Wärme die Temperatur des Gases um eine unendlich kleine Gröfse *dt* senkt, und sie sonach auf die Temperatur $t - dt$ des Körpers *B* herabbringt. In Folge dieser Temperatursenkung nimmt der Druck rascher ab als in dem ersten Theil der Operation und wird *ch*. Nun nähern wir den Körper *B* und verringern das Volum *mh* um eine unendlich kleine Gröfse *fh*, die so berechnet ist, dafs das Gas während dieser Zusammendrückung dem Körper *B* alle Wärme wieder giebt, die es während des ersten Theils der Operation aus dem Körper *A* genommen hat. Es sey *fd* der entsprechende Druck. Hierauf entfernen wir den Körper *B* und fahren fort ihn zu comprimiren, bis das Gas wiederum das Volum *me* angenommen hat. Alsdann wird der Druck wieder *ae* seyn, wie es im vorherigen Paragraphen bewiesen wurde; und auf dieselbe Weise läfst sich auch zeigen, dafs das Viereck *abcd* das Maafs der Wirkungsgröfse ist, die durch den Uebergang der bei Ausdehnung des Gases vom Körper *A* aufgenommenen Wärme in den Körper *B* erzeugt wird.

Nun ist leicht zu erweisen, daß dies Vierseit ein Parallelogramm ist; das ergibt sich aus den unendlich kleinen Werthen, die den Veränderungen des Volums und des Drucks beigelegt sind. Denken wir uns nämlich, daß man durch jeden Punkt der Ebene, in welcher das Vierseit $abcd$ gezeichnet ist, Senkrechte auf dieser Ebene errichte, und auf jede derselben, von ihrem Fußpunkt aus, zwei Größen T und Q auftrage, die erstere gleich der Temperatur, die zweite gleich der absoluten Wärmemenge, welche das Gas besitzt, wenn Volumen und Druck den Werth haben, den ihnen die jedem Punkt entsprechende Abscisse v und Ordinate p beilegen.

Die Linien ab und cd gehören zu den Projectionen zweier Curven der Temperaturgleichheit, welche durch zwei unendlich nahe, auf der Temperaturfläche genommene Punkte gehen; ab und cd sind also parallel; ab und bc werden ebenfalls die Projectionen zweier Curven seyn, für welche $Q = \text{const}$ ist, und welche auch durch zwei unendlich nahe, auf der Fläche $Q = f(p, v)$ genommene Punkte gehen würden; diese beiden Elemente sind also auch parallel. Das Vierseit $abcd$ ist also ein Parallelogramm, und es ist also leicht zu ersehen, daß man seinen Flächenraum erhält, wenn man die beim Contact des Gases mit dem Körper A oder B eintretende Volumveränderung, d. h. eg oder sein Gleiches fh , multiplicirt mit dem Unterschiede bn der bei diesen beiden Operationen erlittenen und demselben Werth des Volums v entsprechenden Drucke. Nun sind eg und fh , als Differentiale des Volums, gleich dv ; bn erhält man durch Differentiation der Gleichung $p v = R(267 + v)$, indem man v als constant nimmt. Man hat also:

$$bn = dp = R \cdot \frac{dv}{v},$$

die entwickelte Wirkungsgröße hat also zum Ausdruck:

$$R \frac{dv \cdot dv}{v}$$

Es bleibt nun noch die zur Hervorbringung dieses Effectes nothwendige Wärmemenge zu bestimmen. Sie ist gleich derjenigen, welche das Gas vom Körper A aufnahm, während sein Volum, unter Beibehaltung derselben Temperatur t , um $d\sigma$ wuchs. Da nun Q die absolute Wärmemenge des Gases ist, so muß sie eine Function seyn von p und σ , genommen als unabhängige Variablen. Die vom Gase absorbirte Wärmemenge wird also seyn:

$$dQ = \frac{dQ}{d\sigma} d\sigma + \frac{dQ}{dp} dp.$$

Allein, da die Temperatur während der Volumsveränderung constant bleibt, so hat man:

$$\sigma dp + p d\sigma = 0, \text{ woraus } dp = -\frac{p}{\sigma} d\sigma$$

und folglich:

$$dQ = \left(\frac{dQ}{d\sigma} - \frac{p}{\sigma} \frac{dQ}{dp} \right) d\sigma.$$

Dividiren wir den erzeugten Effect durch diesen Werth von dQ , so erhalten wir:

$$\frac{R dt}{\sigma \cdot \frac{dQ}{d\sigma} - p \frac{dQ}{dp}}$$

als Ausdruck des erzeugten Maximum-Effects, welchen der Uebergang einer der Einheit gleichen Wärmemenge aus einem in der Temperatur t gehaltenen Körper in einen auf der Temperatur $t - dt$ gehaltenen entwickeln kann.

Wir haben bewiesen, daß diese entwickelte Wirkungsgröße unabhängig ist von dem Agens, welches zur Uebertragung der Wärme diente. Sie ist also gleich für alle Gase, und hängt eben so wenig von der wägbaren Menge des angewandten Körpers ab; allein nichts beweist, daß sie unabhängig sey von der Temperatur;

$$\sigma \frac{dQ}{d\sigma} - p \frac{dQ}{dp},$$

mufs also gleich seyn einer unbekannten und für alle Gase gleichen Function von t .

Da nun, wegen der Gleichung $p v = R(267 + t)$, t selber eine Function des Productes $p v$ ist, so hat man die Gleichung mit partiellen Differentialen:

$$v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp} = F(p, v),$$

und für deren Integral:

$$Q = f(p, v) - F(p, v) \log[(hyp)p].$$

Man ändert nichts an der Allgemeinheit dieser Formel, wenn man die beiden willkürlichen Functionen des Productes $p v$ ersetzt durch Functionen B und C der Temperatur, multiplicirt mit dem Coëfficienten R . Man hat sonach:

$$Q = R(B - C \log p).$$

Es ist leicht zu verificiren, dafs dieser Werth von Q allen Bedingungen genügt, denen er unterworfen wird; man hat nämlich:

$$\frac{dQ}{dv} = R \left(\frac{dB}{dt} \cdot \frac{p}{R} - \log p \frac{dC}{dt} \frac{p}{R} \right)$$

$$\frac{dQ}{dp} = R \left(\frac{dB}{dt} \frac{v}{R} - \log p \frac{dC}{dt} \frac{v}{R} - C \frac{1}{p} \right);$$

daraus zieht man:

$$v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp} = CR$$

und folglich:

$$\frac{R dt}{v \cdot \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}} = \frac{dt}{C}.$$

Die Function C , welche den Logarithmen des Drucks in dem Werthe von Q multiplicirt, ist, wie man sieht, von hoher Wichtigkeit; sie ist unabhängig von der Natur des Gases, und ist nur eine Function von der Temperatur; sie ist wesentlich positiv, und dient als Maafs des Maximums von Wirkungsgröfse, welche die Wärme entwickeln kann.

Wir haben gesehen, dafs, wenn von den vier Gröfsen Q , t , p und v zwei bekannt sind, die beiden andern sich daraus ergeben. Sie müssen also durch zwei Gleichungen mit einander verknüpft seyn. Die eine derselben

$$pv = R(267 + t)$$

entspringt aus der Combination des Mariotte'schen und des Gay-Lussac'schen Gesetzes. Die zweite ist die:

$$Q = R(B - C \log p),$$

welche wir aus unserer Theorie herleiteten. Die numerische Bestimmung der Veränderungen, welche die Gase erfahren, wenn man Druck und Volum auf eine willkürliche Weise verändert, erfordert indess, dafs man die Functionen B und C kenne.

Wir werden weiterhin sehen, dafs man für eine bedeutende Strecke in der thermometrischen Skale einen genäherten Werth der Function C erhalten kann; überdiess wird sie, für ein Gas bestimmt, es auch für alle seyn. Was die Function B betrifft, so kann sie von einem Gas zum andern variiren; indess ist sie wahrscheinlich für alle einfachen Gase gleich, wenigstens scheint diess aus der Erfahrung hervorzugehen, die andeutet, dafs sie alle dieselbe Wärmecapacität besitzen.

Nehmen wir die Gleichung:

$$Q = R(B - C \log p)$$

wieder auf. Comprimiren wir ein Gas, welches unter dem Druck p das Volum v einnimmt, bis das Volum gleich v' wird, und lassen es erkalten, bis seine Temperatur wieder auf denselben Punkt zurückkommt. Es sey p' der neue Werth des Drucks und Q' der neue Werth von Q , so wird man haben:

$$Q - Q' = RC \log \frac{p'}{p} = RC \log \frac{v}{v'}.$$

Da die Function C für alle Gase dieselbe ist, so sieht man, dafs gleiche Volume von allen elastischen Flüssigkeiten, genommen bei gleicher Temperatur und unter
glei-

gleichem Druck, bei Compression oder Dilatation um einen gleichen Bruchtheil ihrer Gröfse, eine gleiche absolute Wärmemenge entwickeln oder verschlucken. Diefs ist das Gesetz, welches Dulong aus einem directen Versuch abgeleitet hat.

Diese Gleichung beweist überdies, dafs wenn ein Gas, ohne Temperaturveränderung, sein Volum verändert, die von demselben entwickelten oder verschluckten Wärmemengen in arithmetischer Progression stehen, wenn die Zu- oder Abnahmen des Volums eine geometrische Progression bilden. Dasselbe Resultat ist auch von Hrn. Carnot in dem erwähnten Werk gegeben worden.

Die Gleichung

$$Q - Q' = R C \log \left(\frac{v}{v'} \right)$$

drückt ein allgemeineres Gesetz aus; es giebt Rechen- schaft von allen Umständen, die, wie Druck, Volum, Temperatur, auf die Erscheinung Einflufs haben können.

In der That, weil

$$R = \frac{p_0 v_0}{267 + t_0} = \frac{p v}{267 + t'}$$

hat man:

$$Q - Q' = \frac{267 + t}{p v} C. \log \frac{v}{v'}.$$

Diese Gleichung lehrt den Einflufs des Druckes kennen; sie beweist, dafs gleiche Volume von allen Gasen, genommen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck, wenn sie um einen gleichen Bruchtheil ihrer Gröfse comprimirt oder dilatirt werden, Wärmemengen entwickeln oder verschlucken, die dem Drucke proportional sind.

Diefs Resultat erklärt, weshalb der plötzliche Rücktritt der Luft in das Vacuum einer Luftpumpe keine merkliche Menge Wärme entwickelt. Das Vacuum der Luftpumpe ist nichts anderes als ein Volum v von Gas, des-

sen Druck p sehr klein ist. Läßt man atmosphärische Luft darin wieder eintreten, so wird sein Druck p plötzlich dem atmosphärischen Druck p' gleich, sein Volum v wird auf v' reducirt, und der Ausdruck für die entwickelte Wärme wird:

$$C \frac{p v}{267+t} \log \frac{v}{v'} = C \frac{p v}{267+t} \log \frac{p'}{p}.$$

Die durch den Wiedereintritt der atmosphärischen Luft in das Vacuum entwickelte Wärme wird also das, was dieser Ausdruck wird, wenn man darin p sehr klein macht. Dadurch wird zwar $\log \frac{p'}{p}$ sehr groß; allein das Product $p \log \frac{p'}{p}$ ist nichts desto weniger sehr klein. Man hat nämlich:

$$p \log \frac{p'}{p} = p \log p' - p \log p = p (\log p' - \log p),$$

eine, wenn p abnimmt, gegen Null convergirende Größe.

Die entwickelte Wärme wird also desto kleiner, je kleiner der Druck in der Glocke ist, und sie reducirt sich auf Null, wenn das Vacuum vollkommen ist.

Wir fügen hinzu, daß die Gleichung

$$Q = R(B - C \log p)$$

das Gesetz der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volum giebt. Das erstere hat zum Ausdruck:

$$R \left(\frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p \right),$$

das zweite:

$$R \left(\frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p - C \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} \right),$$

gleich:

$$R \left(\frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p - \frac{C}{267+t} \right).$$

Man erhält diese Ausdrücke durch Differentiation von Q in Bezug auf t , den ersteren, indem man p als constant,

den zweiten, indem man σ als constant nimmt. Nimmt man gleiche Volume von verschiedenen Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck, so wird die Grösse R gleich seyn für alle, und dem zufolge sieht man, daß der *Ueberschuss der specifischen Wärme unter constantem Druck über die specifische Wärme bei constantem Volum gleich ist für alle*, und zwar gleich $\frac{R}{267+t} \cdot C.$

(Schluss im nächsten Heft.)

VIII. *Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. K. Kreil im LVIII. Bande dieser Annalen, S. 475 bis 488; von B. Goldschmidt.*

Die Bemerkungen, welche Hr. Kreil im letzten Bande dieser Annalen (S. 475 bis 488) gegen meine Recension des von ihm herausgegebenen ersten Jahrganges der Prager magnetischen und meteorologischen Beobachtungen gemacht hat, nöthigen mir die folgende Erwiderung ab. In den Göttinger gelehrten Anzeigen habe ich die Begründungen mancher Aussprüche, gegen welche jene Bemerkungen gerichtet sind, kaum andeuten können, da ich mich dort, der Natur des Blattes gemäß, bei der ohnehin bedeutenden Ausdehnung meiner Recension, einer grossen Kürze befleißigen mußte, und ausserdem nicht glauben konnte, in dem Maasse mißverstanden zu werden, wie es Hr. Kreil wirklich gethan zu haben scheint.

Die unpassenden Ausdrücke des Hrn. Kreil können durch meine Aeußerungen um so weniger veranlaßt seyn, als jene Ausdrücke fast ausschliesslich an Behauptungen angeknüpft sind, die Hr. Kreil mir unterschiebt, nicht aber an solche, die mir wirklich angehören, mit

welchen sie zum Theil in directem Widerspruche stehen. Dafs ich in meiner Recension mit grofser Sorgfalt alles vermieden habe, was Hr. K. persönlich irgend verletzen konnte, brauche ich kaum zu sagen.

Ich werde deshalb hier die Anmerkungen des Hrn. Kreil nur in so weit berücksichtigen, als sie mir Punkte darbieten, wo ich entweder einen Beweis für eine von mir aufgestellte Behauptung zu geben, oder wo ich die Tendenz eines Urtheils zu vindiciren habe, welche nach jenen Bemerkungen leicht gemifsdeutet werden könnte.

1) Die von mir gerügte Berechnung der Declinationsbeobachtungen bestimmt einen Winkel φ mittelst der Formel $\tan \varphi = \frac{\frac{1}{2}a}{r}$, während er aus der Gleichung

$\tan 2\varphi = \frac{a}{r}$ berechnet werden sollte. Hr. Kreil ge-

wann also keine Zeit, indem er seine Formel der richtigen vorzog. Ausserdem steht diefs Rechnungsprincip in directem Widerspruch mit dem Zwecke, den Kreil durch seine Beobachtungen zu erreichen bestrebt war. Durch Vervielfältigung derselben sollten die durch ungünstige Aufstellung herbeigeführten Fehler möglichst ausgeschieden und ein Resultat gewonnen werden, welches als Grundlage künftiger Vergleichen dienen könnte (S. Prager Beobachtungen, Bd. I S. 7). Diefs war auf dem angegebenen Wege natürlich nur dann zu erwarten, wenn auch *constante Fehler* vermieden wurden, die durch Vervielfältigung der Beobachtungen *nicht* eliminirt werden, und zu denen die angewandte Rechenmethode führt. Uebrigens stehen 10 Secunden (der Fehler in dem angeführten Rechnungsbeispiel) zu 43",6, wie die Beobachtungen den wahrscheinlichen Fehler des Endresultats (abgesehen von constanten Fehlern) geben, in einem keineswegs zu vernachlässigendem Verhältnisse.

2) Die Art und Weise, wie Hr. Kreil meine Vergleichung der Genauigkeit der Prager absoluten Intensi-

täts-Bestimmungen mit den von Hansteen in Christia-
nia und von mir in Göttingen angestellten erwähnt, nö-
thigt mich zu erklären, dafs mich zu dieser Vergleichung
der Vorwurf der Ungenauigkeit veranlafst hat, welcher
der von uns angewandten *Methode* gemacht wurde, und
zu dessen Beleg die bekannten Beobachtungen des Hrn.
Kreil angeführt wurden.

3) Die Existenz und der Betrag des magnetischen
Einflusses eines Dämpfers läfst sich (Resultate des mag-
netischen Vereins für 1837, S. 73) leicht bestimmen, und
so hätte Hr. Kreil nicht nöthig gehabt, aus Furcht vor ei-
nem solchen Einflusse, auf den Gebrauch dieses schätz-
baren Hilfsmittels zu verzichten.

4) Die Meinung des Hrn. Kreil, dafs der magne-
tische Meridian für verschiedene Stäbe verschieden sey,
oder, was dasselbe ist, dafs die Gröfse der Declination
sich nach der Individualität des zu ihrer Bestimmung an-
gewandten Stabes richte, habe ich als unvereinbar mit
der Theorie bezeichnet. Ich brauchte wohl nicht aus-
drücklich hinzuzufügen, dafs ich unter *Theorie* nicht eine
vage Hypothese über die Natur des Magnetismus ver-
stehe, sondern das bekannte Grundgesetz (Resultate für
1838, S. 7), auf welchem die Bestimmung der Wirkung
eines magnetischen Körpers auf einen andern beruht.
Auf dieser Theorie beruht die Bestimmung der absolu-
ten Intensität, die allgemeine Theorie des Erdmagnetis-
mus; aus ihr haben sich viele andere theoretische Fol-
gerungen ergeben, die bis jetzt durch alle Erfahrungen
(mit Ausnahme der von Kreil gemachten) bestätigt wur-
den. Aus dieser Theorie folgt der Satz, dafs (bei ge-
höriger Rücksicht auf Torsion und andere störende Kräfte,
und bei Elimination der Declinations-Variationen mit-
telst eines zweiten Apparats) verschiedene Nadeln an
demselben Orte dieselbe Declination geben. Wenn also
gegen die Theorie, welche auf diesen Satz führt, »wohl-
begründete Thatsachen« sprächen, so würden wir sie auf-

geben müssen, und mit ihr zugleich die Begründung der oben erwähnten Folgerungen.

Untersuchen wir jetzt etwas näher, worin die That-sachen bestehen, welche das Gebiet des Erdmagnetismus mit dem Verlust seiner reichsten Schätze bedrohen. Hr. Kreil stellt eine Reihe von Declinations-Bestimmungen im Freien unter sehr ungünstigen Umständen an; durch correspondirende Beobachtungen an einem festen Appa-rate werden sämmtliche Bestimmungen auf dieselbe Epo-che reducirt. Verschiedene Nadeln geben Mittelwerthe der Declination, welche zwischen $15^{\circ} 39' 50''$ und $15^{\circ} 54' 25''$ schwanken, und dieß nebst einigen andern in Mailand unter ähnlichen Verhältnissen gemachten Erfahrungen sind jene »wohlbegründeten That-sachen.« Findet man nun, daß auch Beobachtungen, die Hr. Kreil mit derselben Nadel angestellt und auf dieselbe Epoche reducirt hat, um mehr als 15 Minuten differiren, so kann man, bei solcher Unsicherheit der Beobachtungen und bei der Mög-lichkeit anderer constanter Fehler, nicht umbin, die im Widerspruche mit einer wohlbegründeten Theorie ste-hende Annahme des Hrn. Kreil zu den *sehr kühnen* zu zählen, auf die nur Jemand kommen konnte, der, wie Hr. Keil (S. 488), weder Theorie noch Wahrschein-lichkeitsrechnung als competente Richterin über seine Ar-beiten anerkennen kann. Daß es Magnetnadeln gege-ben hat, welche bei Berücksichtigung des Collimations-fehlers und fremder störender Kräfte die Declination um Grade fehlerhaft angegeben haben, ist mir nicht bekannt, und die Aenderung des Collimationsfehlers eines Stabes beim Umstreichen hat mit der vorliegenden Frage nichts zu thun; und so sind wir wohl noch nicht in die trau-rige Nothwendigkeit versetzt, die bisherige allgemeine Theorie des Magnetismus aufzugeben.

5) Hrn. Kreil's Bemerkung, daß die *Spiegelmire* einer anderen Mire nicht nachzusetzen sey, weil auch bei dieser die Unveränderlichkeit gefordert wird, begreife ich nur, wenn ich annehme, daß Hr. Kreil die wesent-

liche Verschiedenheit der Bedingungen nicht kennt, auf welchen bei seiner und etwa bei unserer Mire die Unveränderlichkeit beruht. Bei der letzteren fordert man, daß zwei, nahe 10 Meter von einander entfernte feste *Punkte* eines soliden Gebäudes ihre gegenseitige Lage nicht wesentlich ändern, und man kann diese Unveränderlichkeit leicht prüfen. Bei der Spiegelmire dagegen wird verlangt, daß die *Ebene* eines kleinen Spiegels sich immer *parallel* bleibe, oder vielmehr, daß keine Drehung um eine verticale Axe eintrete. Wie wenig man bei Apparaten von kleinen Dimensionen auf Unveränderlichkeit *in diesem Sinne*, selbst bei der solidesten Aufstellung, rechnen kann, ist hinlänglich bekannt. Wenn aber, wie in Prag, die Spiegelmire durch einen Rahmen an einem hölzernen Kasten befestigt ist, und wenn dieser Kasten auf einem hölzernen Tische steht, von dessen Verziehungen und Verdrehungen Hr. Kreil selbst spricht (Prager Beob. Bd. I S. 19), so ist auch die Unveränderlichkeit des Parallelismus dieses Spiegels, selbst innerhalb der Gränzen einiger Minuten, kaum zu rechnen. Uebrigens hatte Hr. Kreil kein Mittel eine Drehung des Spiegels von einer Drehung des Fernrohrs zu unterscheiden, und so kann in der Meinung, daß ich die Aenderungen des Spiegels für bedeutender halte, als er, keineswegs ein Vorwurf der Verfälschung der Beobachtungen liegen, und ich erkläre hiemit aufs Bestimmteste, daß es mir auch nicht im Entferntesten in den Sinn gekommen ist, Hrn. Kreil eine solche Verfälschung zuzumuthen.

6) Ich habe so eben gezeigt, daß eine Veränderlichkeit der Prager Mire, und somit auch des nach ihr regulirten Beobachtungsfernrohres in hohem Grade *wahrscheinlich* ist. Daß eine solche wirklich vorgefallen, schliesse ich aus mehreren Gründen, von denen ich hier nur Einen angeben will, einen zweiten findet man Art. 10 dieser Entgegnung.

Aus neunjährigen Göttinger Beobachtungen hat sich

gezeigt, daß die monatlichen Mittelwerthe aus den um 20 Uhr und um 1 Uhr angestellten Declinations-Beobachtungen neben den unregelmäßigen Anomalien und der Säcularabnahme keine erheblichen, von der Jahreszeit abhängigen Schwankungen enthalten (Resultate für 1836, S. 59, für 1839, S. 112), so daß in den Mittelwerthen, welche durch Anbringung der Säcularänderung auf dieselbe Epoche reducirt sind, nur durch den Einfluß der Anomalien sich noch Differenzen zeigen. Da die Beobachtungen etwa zur Zeit des Minimums und Maximums der Declination angestellt werden, so liefs sich auch in Prag (dessen Längendifferenz von Göttingen nicht ganz 18 Minuten beträgt) eine ähnliche Zerstörung des Einflusses der Jahreszeit erwarten. Befreien wir nun die Prager Beobachtungen um 20^h und um 1^h von der Säcularänderung (deren jährlichen Betrag ich zu 6' annehme), so zeigen sich zwischen den Declinationen der einzelnen Monate und dem Mittel aus allen die folgenden Differenzen, denen ich die correspondirenden Abweichungen, welche die Göttinger Beobachtungen geben, hinzufüge:

	Abweichung			Abweichung	
	in Prag.	in Göttingen.		in Prag.	in Götting.
1839.			1840.		
Juli	+1' 35"	+0' 18"	Jan.	-1' 46"	+0' 15"
Aug.	-2 4	-0 44	Febr.	-1 45	+0 6
Sept.	+0 3	+0 6	März	+0 9	+0 12
Oct.	-3 28	-0 10	Apr.	+0 46	-0 7
Nov.	-1 45	+0 5	Mai	+2 32	+0 16
Dec.	-1 39	+0 12	Juni	+3 44	+1 27
			Juli	+3 37	-1 59

Aus den Göttinger Beobachtungen schloß ich, daß die Anomalien nur geringen Antheil an den Schwankungen der monatlichen Mittel in Prag hätten, und daß diese zum größesten Theil durch eine fremdartige Ursache hervorgebracht seyen. Diese Ursache konnte allerdings in dem Einflusse der im Gebäude befindlichen Eisenmassen

liegen, welche bei verschiedenen Temperaturen verschieden wirkten. An einer solchen Einwirkung überhaupt zweifle ich keineswegs; zur Erklärung jener Discordanzen reichte sie jedoch nicht aus. Von mehreren dagegen sprechenden Gründen will ich hier nur Einen anführen. Zwischen den Monaten August 1839 und Juli 1840, wo die Temperaturdifferenzen gering waren, zeigt sich ein Unterschied der auf dieselbe Epoche reducirten Declinationen von $5' 41''$ (dagegen in Göttingen von $1' 15''$ in entgegengesetztem Sinne), während August 1839 mit dem kältesten Monate Januar 1840 verglichen eine Differenz von nur $18''$ gab. Da ein bedeutender constanter Einfluss von Luftströmungen auf zweckmässig construirte und gut aufgestellte Magnetometer noch nicht gehörig constatirt ist, so blieb mir zur Erklärung der gefundenen Discordanzen nur die einfache Annahme, dass die Richtung des Beobachtungs-Fernrohrs nicht immer dieselbe gewesen, und da diese nach der Mire regulirt wurde, dass die Mire sich verändert habe.

Hr. Kreil glaubt aus meiner Recension einen andern Beweis ableiten zu können, der ihm nicht stichhaltig zu seyn scheint. Dieser Beweis ist nicht der meine, und ich habe gegen das Urtheil, welches über Jemanden gefällt wird, der einen solchen Beweis führt, nichts einzuwenden.

7) Dagegen muss ich einige Worte über die S. 479 angeführte Stelle meiner Recension sagen. Nach dem letzten Satze derselben habe ich nur eine geringe Verschiedenheit in den Differenzen der monatlichen Mittelwerthe der correspondirenden Göttinger und Prager Declinationen um 20^h und eben so um 1^h erwartet. Dass man im Allgemeinen eine solche Erwartung nicht hegen darf, ist mir hinlänglich bekannt; im vorliegenden Falle dagegen ist dieselbe nichts anderes als eine einfache mathematische Folgerung aus dem gehörig begründeten Satze, dass die monatlichen Mittel aus den Declinationen um

20^h und um 1^h von der Jahreszeit unabhängig sind, daß die Differenzen dieser Declinationen (wie die Beobachtungen zeigen) sehr geringe Unterschiede darbieten, und daß die Säcularänderung für beide Orte nicht wesentlich verschieden ist.

8) Eine Ergänzung ausgefallener magnetischer Beobachtungen durch Interpolation muß ich im Allgemeinen mißbilligen, da ein Einfluß der Säcularänderung auf die Mittelwerthe leicht auf andere Weise vermieden werden kann. Am allerwenigsten ist aber ein Interpolationsverfahren gut zu heißen, welches, wie das von Hrn. Kreil angewandte, selbst bei Beobachtungen, die frei von Anomalien sind, zu falschen Resultaten führt. Bei den Prager Beobachtungen wurde eine ausgefallene Aufzeichnung durch einfache Interpolation aus der zunächst vorhergehenden und der folgenden ergänzt, d. h. es wurde die nicht zulässige Voraussetzung gemacht, daß die Ablesung sich der Zeit proportional ändere. So sind z. B. mehrfach die um 20^h ausgefallenen Declinationsbeobachtungen durch das Mittel aus den Beobachtungen um 19^h und um 21^h ergänzt, also ohne Rücksicht auf Anomalien jedesmal durch eine zu große Zahl. Daß durch ein solches Rechnungsverfahren die Genauigkeit der Resultate nur beeinträchtigt werden kann, brauche ich wohl nicht zu beweisen.

9) Nicht die *Benennung* »mittlere Declination« habe ich »bekrittelt«, wohl aber die Anwendung eines Satzes gerügt, welcher nur von der mittleren Declination, in der von mir näher angegebenen Bedeutung, gilt, und den Hr. Kreil auf Zahlenwerthe ausdehnt, die er »Kürze halber« mit jener Benennung belegt. Es ist also kein *Wortstreit*, wie Hr. Kreil meint.

10) In meiner Recension heißt es (S. 750 und 751) rücksichtlich des Einflusses, welchen eine Aenderung der Mire auf die Beobachtungen ausübt, »daß die Beobachtungen der Variation in Prag, wenn sie auch bei Unter-

suchungen über kleinere Perioden benutzt werden können, doch für solche, wo Declinationen mit einander verglichen werden, die durch längere Zeitintervalle von einander getrennt sind, nicht angewandt werden können, so daß wir aus ihnen keinen Aufschluß über einen Zusammenhang der mittleren Declination mit den Jahreszeiten, über Säcularänderung u. s. w. zu erwarten haben.« Ferner schließt die von Hrn. Kreil in seinen Bemerkungen (S. 483) angeführte Stelle meiner Recension mit den, von ihm weggelassenen, Worten: »bei manchen dieser Untersuchungen werden freilich die Mittelwerthe der Stunden jedes einzelnen Monats nur unter einander verglichen, und auf diese beziehen sich natürlich unsere Einwendungen nicht.« Daß die mit den Göttinger Beobachtungen harmonirenden Differenzen zwischen den Declinationen um 20^h und um 1^h in die Klasse derjenigen Resultate gehören, gegen welche ich nichts einzuwenden habe, leuchtet hieraus deutlich genug ein. Dagegen hat Hr. Kreil auch Untersuchungen über Fragen der andern Art angestellt, deren gehörige Begründung ich nicht anerkennen kann. Hieher gehört z. B. der von Hrn. Kreil (Beobachtungen, Bd. I S. 57) aufgestellte Satz: »Während in den Wintermonaten die Declination morgens größer, vom Mittage an kleiner ist, als die mittlere des ganzen Jahres, hat in den Sommermonaten das Gegentheil statt.« Diesen Satz gründet Hr. Kreil auf die Annahme, daß die mittleren Declinationen von der Jahreszeit unabhängig, und nur durch die Säcularänderung afficirt sind, und betrachtet ohne weiteres die Differenzen unter seinen mittleren Declinationen als Einwirkungen der Säcularabnahme. Die Säcularänderung vermindert bekanntlich während eines Jahres die Declinationen von einem Monate zum andern um gleich viel. Reducirt man hiernach die dreizehn Mittelwerthe der Prager Declinationen (durch eine jährliche Säcularabnahme von 6 Minuten) sämmtlich auf dieselbe Epoche, so zeigen

die gewonnenen Zahlen bedeutende Differenzen. Die Extreme sind um mehr als 15,5 Skalentheile (etwa 7 Minuten) verschieden. Ich konnte also mit vollem Rechte behaupten, daß Schlüsse, bei denen man Zahlen, welche in so hohem Maasse verschieden sind, als gleich betrachtet, eine anderweitige Bestätigung bedürfen.

Wenn demnach Hr. Kreil in seinen Bemerkungen (S. 484) sagt: »Der Recensent giebt zu, daß die Beobachtungen den täglichen Gang in den verschiedenen Jahreszeiten richtig darstellen, läugnet aber die Richtigkeit der Schlüsse, welche aus diesen Beobachtungen über eben diesen täglichen Gang abgeleitet wurden, so ist dieß eine Entstellung meiner deutlich ausgesprochenen Meinung, und Hr. Kreil hätte seinem Satze »Ueber eine solche Consequenz, glaube ich, kein Wort weiter verlieren zu dürfen,« jedenfalls die Worte hinzufügen sollen, daß nicht ich es bin, der eine solche Consequenz gezogen. Uebrigens habe ich nicht die *Richtigkeit* der aufgestellten Sätze geläugnet, wohl aber ihre *Begründung*. Nimmt man an, daß die Differenzen unter den auf dieselbe Epoche reducirten mittleren Declinationen nur von einer dem Magnetismus fremden Ursache (etwa von einer Aenderung der Mire) herrühren, so ist damit die Richtigkeit jener Resultate zugegeben.

11) Bei einem Ueberschlage, um wie viel die Declination an einem Punkte der Erde (z. B. in Göttingen) durch den Mond afficirt werden könnte, wenn das magnetische Moment des Mondes dem der Erde gleich und außerdem seine magnetische Axe nach jenem Punkte der Erde gerichtet wäre, fand ich, daß die Wirkung *höchstens* zwei Secunden betragen würde. Aus meiner Annahme folgt, daß ich jedem Theile des Mondes im Durchschnitt *wenigstens* 54 Mal so viel Magnetismus beilegte, als einem gleich großen Volumen der Erde, und ich nannte die von mir gemachten Annahmen unwahrscheinlich. Diesen Ausspruch hält Hr. Kreil für gleichbedeu-

tend mit der Meinung, daß ich die Erde in dieser Hinsicht als den bevorzugtesten von allen Himmelskörpern betrachte, und wird dadurch an die Bemühungen des Mittelalters erinnert, die Erde zum Mittelpunkt des Universums zu machen. Ueber eine solche Consequenz glaube ich kein Wort weiter verlieren zu müssen.

12) Den Gang der Zahlen, die Hr. Kreil als Einwirkung des Mondes betrachtet, habe ich gehörig berücksichtigt. Für die einzelnen Monate verglich ich den ihnen entsprechenden Gang der Declination während eines Mondentages mit dem aus allen sich ergebenden mittleren Gänge, und eben hieraus ergab sich eine ungemein geringe Wahrscheinlichkeit für die Kreil'schen Gesetze in Vergleich mit der Annahme, daß die im Jahresmittel sich zeigenden Ungleichheiten nur Folge der zufälligen Anomalien seyen. Da ich nun die Aussprüche der Wahrscheinlichkeitsrechnung freilich nicht für unfehlbare *Entscheidungen* halte, eben weil sie nur Wahrscheinlichkeiten geben, sie aber deshalb nicht unberücksichtigt lasse, so erklärte ich ein Gesetz, für dessen Existenz diese Rechnung ein höchst geringes Gewicht gab, für durchaus *unerwiesen*, und ich denke auch in diesem Punkte meine Meinung hinlänglich gerechtfertigt zu haben.

Indessen ist es wohl möglich, daß es sich *hier* nur um einen Wortstreit handelt, indem Hr. Kreil den Ausdruck »Beweis eines Gesetzes« vielleicht nur *Kürze halber* gebraucht, um damit das positive Resultat zu bezeichnen, welches die Beobachtungen eines oder einiger Jahre geliefert haben, ohne durch langwierige Rechnungen sich von der Wahrscheinlichkeit zu überzeugen, ob dieses Resultat eher für ein *zufälliges* als für ein in *allgemeineren Naturgesetzen begründetes* zu halten sey. Es scheint mir diese Auslegung nicht unmöglich, da sie unter andern durch die verschiedenen Gesetze bestätigt wird, welche Hr. Kreil rücksichtlich der Aenderungen publicirt hat, welche die magnetische Totalkraft bei Störun-

gen erleidet. Im Jahre 1839 stellte Hr. Kreil das Gesetz auf, daß die magnetische Totalkraft bei Störungen immer geschwächt sey (*Osservazioni sull' intensità*, p. 205). Im Jahre 1840 verwarf er dieses Gesetz, und glaubte das directe Gegentheil davon behaupten zu können (Holger's Zeitschrift, Bd. VI S. 130). In dem zweiten Bande der Prager Beobachtungen (S. 26) finden wir endlich auch diese Ansicht umgestoßen, und als neues Resultat den Satz aufgestellt, daß störende Kräfte die magnetische Erdkraft gar nicht oder nur unmerklich ändern. —

13) Die letzten Bemerkungen des Hrn. Kreil betreffen meine Meinung über sein *Variations-Inclinatorium*. Um mir über dieses Instrument ein Urtheil bilden zu können, berechnete ich für den Sommer den täglichen Gang der Inclination aus den Aenderungen der horizontalen und der ganzen Intensität. Die folgende Uebersicht enthält die berechnete und die beobachtete Inclinations-Variation.

	Inclinations-Variation			Inclinations-Variation	
	berechnet.	beobachtet.		berechnet.	beobachtet.
17 ^h	+194",2	—55",9	2 ^h	—138",9	— 2",2
18	+242,5	—48,6	3	—186,6	+ 9,4
19	+164,9	+ 5,8	4	—114,0	—18,1
20	+136,4	+50,1	5	—147,2	— 8,0
21	+190,3	+48,6	6	—127,6	+ 3,6
22	+119,2	+31,2	7	—119,4	—19,6
23	+113,8	+ 2,9	8	— 92,7	— 9,4
0	+ 45,2	— 6,5	9	—149,1	+14,5
1	+ 47,4	—18,9	10	—175,3	+23,2

Da der aus dem täglichen Gange der horizontalen und der ganzen Intensität abgeleitete Gang der Inclination mit dem wirklich beobachteten gar keine Aehnlichkeit hat, und die Richtigkeit der Angaben des Bifilarapparats nicht zu bezweifeln ist, so suchte ich den Grund des Widerspruchs in den mit dem Inclinatorium angestellten Beobachtungen. Allerdings wird auch die Temperatur-

änderung Einfluss auf die berechnete Variation haben; indessen wird dieser Einfluss bei derselben Temperatur derselbe seyn, und so muss er zwei Zahlen, welche Stunden entsprechen, denen gleiche Temperaturen zukommen, auf dieselbe Art afficiren. Es werden z. B. die berechneten Inclinations-Variationen um 21^h und um 9^h beide von den wahren abweichen können, sie müssen aber beide gleich viel differiren, weil die Beobachtungen bei gleichen Temperaturen angestellt sind. Unsere Tafel zeigt nun, dass die berechnete Inclination bei 21^h um $141",7$ größer ist als die beobachtete; um 9^h dagegen ist sie $163",6$ kleiner. Da diese Consequenz sich so leicht darbietet, so hielt ich es für unnöthig in einer *Recension* noch besonders darauf aufmerksam zu machen.

Nachdem ich nun die einzelnen Bemerkungen des Hrn. Kreil näher betrachtet und keine gefunden habe, welche die von mir ausgesprochenen Urtheile irgend ändern könnte, schliesse ich mit dem Wunsche, dass durch die hier gegebenen Erklärungen der von Hrn. Kreil angeregte Streit erledigt seyn möge.

IX. Ueber die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel von J. J. Berzelius.

(Schluss von Seite 94 dieses Bandes.)

2) *Unterschwefelphosphor* (*Underfosforsvaflighet*) ¹⁾ in seiner rothen Abänderung. Ich bereitete Schwefelmangan durch Fällung mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium, wusch, trocknete und erhitze den Niederschlag in trockenem Schwefelwasserstoff, so lange noch etwas Wasser gebildet ward und etwas Schwefel fortging. Das auf nassem Wege bereitete Schwefelmangan

1) Buchstäblich: *Unterphosphorschweflichkeit*.

kann nämlich nicht gewaschen oder getrocknet werden, ohne daß sich nicht ein Theil davon in ein Gemenge von Manganoxyd-Oxydul und Schwefel verwandelt, welches aber vom Schwefelwasserstoff wieder in Schwefelmangan zurückgeführt wird, unter Verflüchtigung des freigewordenen Schwefels. Das so erhaltene grüne Schwefelmangan wurde in einen kleinen Apparat gebracht, bestehend aus drei Kugeln, die, einen halben Zoll von einander entfernt, aus einem Barometerrohre geblasen waren; in die mittelste kam das Schwefelmangan. Durch eine Pipette wurde Unterschwefelphosphor auf das Schwefelmangan gebracht und das eine Ende der Röhre verknüpft mit einem Wasserstoffgasapparat, versehen mit einer Chlorcalciumröhre. Nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden, wurde die mittlere Kugel gelinde erhitzt, über einer Weingeistlampe mit cylindrischem Docht, der nur so weit aufgeschraubt war, daß die Flamme drittelhalb Zoll unter der Kugel einen blauen Ring bildete. Das Schwefelmangan verband sich mit dem Unterschwefelphosphor unter so starker Wärme-Entwicklung, daß der überschüssig zugesetzte Theil des letzteren augenblicklich in beide Seitenkugeln und eine lange Strecke beider Röhrenden abdestillirte; allein ohne sichtbare Feuererscheinung. Aus dem dem Wasserstoffapparat zugewandten Theil und der ersten Kugel wurde er sodann durch einen Wasserstoffgasstrom zu der mittleren Kugel überdestillirt, von wo er dann bei derselben Wärme, die oben angeführt ist, in die dritte Kugel überdestillirt wurde. Sobald in der ersten und zweiten Kugel kein Unterschwefelphosphor am Glase verdichtet zu werden schien, liefs man die Masse im Wasserstoffgasstrom erkalten. Zwischen der zweiten Kugel und der dritten, welche das Destillat enthielt, wurde die Röhre abgeschnitten.

Die Verbindung war grün, aber gelbgrün, von anderer Farbe als das zum Versuch angewandte Schwefelmangan-

mangan. Sie hatte auch an der Innenseite des Glases hie und da äußerliche rothe Flecken von rothem Schwefelphosphor, die sich leicht abkratzen ließen. Die Verbindung bestand aus gelbgrünen Klumpen, die ein eben so gefärbtes Pulver gaben. Sie gab bei trockner Destillation, ohne Glühhitze, flüssigen Unterschwefelphosphor, und hinterließ ein rein grünes Schwefelmangan. Erhitzt an offner Luft, entzündete sie sich und brannte mit starker Phosphorflamme, unter Hinterlassung eines grünen Schwefelmangans. Bei Uebergießung mit Salzsäure löste sich das Schwefelmangan unter heftiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Hinterlassung pommeranzenfarbener leichter Klumpen von der Form der eingelegten Verbindung. Als unter fortgesetzter Digestion kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wurde, ungeachtet die Säure noch lange nicht gesättigt war, wurde der Rückstand auf's Filtrum gebracht, wohl mit Wasser gewaschen, so lange dieses salpetersaures Silber fällte, und dann unter einer Glasglocke über Schwefelsäure getrocknet.

Er ist dann ein pommeranzenfarbenes Pulver, welches mit ockergelber Farbe stark abfärbt, ohne Geruch und Geschmack, und erträgt $+80^{\circ}$ C. und etwas mehr ohne sich zu entzünden. Bei trockner Destillation wird er erst dunkelroth, dann schwarz, und hierauf verwandelt er sich, ohne zu schmelzen, in flüssigen Unterschwefelphosphor, welcher ohne Rückstand überdestillirt. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, verändert sich nicht beim Kochen mit Salzsäure, und löst sich schwach in kalter Aetzkallilauge. Ist diese concentrirt, so entwickeln sich langsam kleine Blasen von nicht-selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase, und das Alkali löst in demselben Verhältniß etwas Schwefelphosphor (*fosforsvaflighet*) und Unterschwefelphosphor. Ich mache die Leser darauf aufmerksam, daß das Phosphorwasserstoffgas nicht-selbstentzündliches war. Das was sich löst, ist sehr wenig; die Lösung wird bläsgelb und läßt, unter Entwick-

Dieses stimmt nicht genau mit einem Atomverhältniss, kommt aber so nahe dem folgenden:

Phosphor 6 At. 25,48 Proc.

Schwefel 2 - 74,52

dass ich kein Bedenken trage, diese Verbindung als $P^2S + PS$ anzusehen, oder als zusammengesetzt aus 1 Atom rothem Phosphorsulfür und 1 Atom rothem Unterschwefelphosphor. Sie ist dann proportional zusammengesetzt der von H. Rose entdeckten und untersuchten Chlorverbindung $S^2Cl + SCl$, worin der Schwefel den Phosphor und das Chlor den Schwefel der oben beschriebenen Verbindung vertritt.

Man sieht unschwer ein, dass es bei einer Verbindung, wo so geringe Temperaturveränderungen Aenderungen in der Zusammensetzung veranlassen, nicht leicht seyn kann, sie genau auf dem bestimmten Verbindungspunkt zu halten.

Die Analyse der Zinkverbindung führt sehr nahe zu folgendem Verhältniss:

	Gefunden.	Berechnet.
2 At. Schwefelzink	45	43,356
1 At. P^3S^2	55	56,446

$= ZnP^2S + ZnPS$. Wir werden weiterhin sehen, dass die niederen Verbindungen von Schwefel und Phosphor gesättigt werden von 1 At. Schwefelbasis, wie die unterphosphorige Säure von 1 At. Sauerstoffbasis.

Die Verbindung $P^2S + PS$, so wie jede der Schwefelverbindung, aus welcher sie besteht, ist in geringer Menge löslich in erhitztem flüssigen Unterschwefelphosphor, der davon roth wird. Dieser kann im Wasserstoffgas davon abdestillirt werden, und hinterlässt dann die rothe Verbindung in Form eines festen zusammenhängenden rothen kleinen Kuchens. Sie ist nicht löslich in dem kalten Unterphosphorschwefel. Es geschieht zuweilen bei ihrer Bildung, dass sie mit den Dämpfen von Unterschwefelphos-

phor fortgerissen wird, und sich dann in Form eines rothen Pulvers auf den Boden der condensirten Flüssigkeit absetzt.

Einige Male glückte es, sie mit Schwefel zusammenzuschmelzen; derselbe ward dann dunkelroth und blieb es nach dem Erkalten. Gewöhnlich aber verlor sich die Farbe beim Versuch der Zusammenschmelzung, auf eine Weise, die ich weiterhin zeigen werde.

Da die Verbindung $P^2S + PS$ bei trockner Destillation sich in einen flüssigen Schwefelphosphor umwandelt, der gleiche Zusammensetzung hat, so kann es wohl als ausgemacht betrachtet werden, daß eine solche chemische Verbindung auch in der flüssigen Modification existiren kann, obgleich es nicht möglich ist, deren Gegenwart auf andere Art zu beweisen, weil kein bestimmtes Kennzeichen sie von einem einfachen Gemenge der flüssigen Bestandtheile in diesem Verhältnisse unterscheidet.

Die eben angeführten Versuche erweisen die niederen Schwefelverbindungen des Phosphors in zwei bestimmt verschiedenen isomerischen Verhalten. Es schien nun, hinsichtlich der rothen, an der Luft in gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirbaren Verbindungen, starker Grund zu der Vermuthung vorhanden, daß die Ursache von deren abweichenden Eigenschaften und deren Farbe, die um so tiefer roth ist, je mehr Phosphor sie enthalten, darin liege, daß sie Schwefelverbindungen vom Phosphor in seiner rothen allotropischen Modification sind.

Dies gibt dann weiter Anlaß zu der Vermuthung, daß das rothe, bei höherer Temperatur gebildete Phosphoroxyd rothen Phosphor als Radical enthalte, und das pommeranzenfarbene bei gewöhnlicher Temperatur der Luft gebildete dagegen Phosphor in seinem gewöhnlichen Zustand einschliesse. Eben so läßt sich vermuthen, daß die Pyrophosphorsäure die Säure des rothen Phosphors sey, daß die gewöhnliche Säure Phosphor im ge-

wöhnlichen Zustand als Radical enthalte, und dafs der allotropische Zustand des Phosphors in diesen Verbindungen durch verschiedentliche, nach der Art der Verbindungen ungleiche Einflüsse verändert werde. Da diese rothen Verbindungen mit concentrirter Aetzkallauge ein nicht-selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas geben, so hat man dadurch einen neuen Grund zu der Vermuthung, dafs das nicht-selbstentzündliche Gas rothen Phosphor enthalte, wie denn schon bekannt ist, dafs das selbstentzündliche Gas durch directes Sonnenlicht in die nicht-selbstentzündliche Modification übergeht, gleich wie der gewöhnliche Phosphor durch Sonnenlicht in die rothe Modification umgewandelt wird. H. Rose's Phosphorstickstoff, bereitet unter Erhitzung, scheint Phosphor in seiner rothen Modification zu enthalten, weil er, wie es auch mit dem rothen Schwefelphosphor der Fall ist, in der Hitze schwarzbraun wird, und, wie jener, beim Erkalten seine hellere Farbe wieder annimmt. Diefs Verhalten verdient um so gröfsere Aufmerksamkeit, als es das erst bisher bekannte ist, wo der ungleiche isomere Zustand sich offenbar als bestehend in dem ungleichen allotropischen Zustand des Radicals erweist, und wo es sich ermitteln läfst, welcher von den allotropischen Zuständen zu der einen oder der andern isomeren Modification gehört.

Unterphosphorschweflige Salze. Der Unterschwefelphosphor hat die Eigenschaft sich auf trockenem Wege mit Schwefelbasen zu verbinden, aber, wie wir beim Mangan- und Zinksalz gesehen haben, ist darin die rothe Modification enthalten. Das Mangansalz erträgt zu wenig Hitze, um eine Probe von dessen Sättigungsvermögen liefern zu können. Deshalb wählte ich zu meinen Untersuchungen die Kupfer- und Silberverbindungen, welche im Allgemeinen die Schwefel-Säuren (*svaflorna*) fester halten als verschiedene von den Schwefelverbindungen der elektropositiven Metalle.

Kupfersalze. Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag wohl mit ausgekochtem Wasser gewaschen, ausgepreßt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Das Schwefelkupfer, Cu , wurde auf dieselbe Weise wie das Schwefelzink behandelt. Die Vereinigung geschah mit Heftigkeit und viel Unterschwefelphosphor destillirte so gut wie augenblicklich ab. Der Rückstand wurde bei sehr schwacher Hitze abdestillirt bis alle Spur vom Unterphosphorschwefel in der ersten Kugel verschwunden war. Die herausgenommene Verbindung war schwarzbraun. Beim Reiben gab sie ein etwas heller braunes Pulver, liefs aber zugleich hie und da einige härtere und zähere Körper erkennen, die schwerer vom Pistill abgingen. Diefs war Schwefelkupfer, welches sich nicht mit dem Unterschwefelphosphor verbunden hatte. Bei einem neuen Versuch geschah dasselbe, und es zeigte sich, dafs es bei der hastigen Vereinigung sehr schwer war, das Ganze vollkommen gesättigt zu erhalten. Erhitzt auf einem Platinblech entzündete sich die Verbindung und brannte mit Phosphorflamme, ein hell leberbraunes Pulver hinterlassend. Bei trockner Destillation gab sie Unterschwefelphosphor in flüssiger Form, und hinterliefs dasselbe braune Pulver, welches gelindes Glühen ertrug, ohne sich zu verändern. Das unterphosphorschweflige Schwefelkupfer wurde mit Salzsäure gekocht, um zu sehen, ob es eine Portion von einem phosphorsauren Kupfersalz enthalte. Es gab eine dunkelgelbliche Lösung, welche, abgegossen und mit Wasser gemengt, einen flockigen braunen Niederschlag gab, welcher, mehre Tage in der Flüssigkeit gelassen, dieselbe nicht grünlich färbte, sondern, auf ein Filtrum gebracht, gewaschen und getrocknet, mit Phosphorflamme brannte und ein hell leberbraunes Pulver hinterliefs. Diefs zeigt also, dafs die Verbindung in geringem Grad löslich ist in concentrirter Salzsäure. Von der etwas verdünnten wird sie

nicht angegriffen, und die mit Wasser gefällte Lösung enthält kein Kupfer. Die Verbindung wurde durch Auflösung in Königswasser zerlegt, die Lösung mit kohlensaurem Natron übersättigt, die Masse eingetrocknet und geglüht. Das Salz wurde aus dem Oxyde ausgelaugt, die Lösung mit Salzsäure übersättigt, und die Schwefelsäure, so wie die Salzsäure, auf angeführte Weise ausgefällt. Das Kupferoxyd, welches gewöhnlich nicht völlig vom Platintiegel abgesondert werden kann, wurde wieder in Salpetersäure gelöst, zur Trockne abgedunstet, geglüht und gewägt. Es wurde sodann in verdünnter Salzsäure gelöst, mit ätzendem Ammoniak übersättigt und darauf etwas Chlorcalcium hinzugesetzt, welches aber auch nach 24 Stunden keinen phosphorsauren Kalk absetzte. Auf diese Weise wurden erhalten.

Kupfer	37,57
Schwefel	30,16
Phosphor	30,60
	<hr/> 98,33.

Der Ueberschufs an Schwefelkupfer, der sich schon beim Zerreiben der Verbindung zu erkennen gab, zeigt, dafs, nach Abzug von deren unbestimmter Menge, die Verbindung betrachtet werden mufs als zusammengesetzt aus:

1 At. Kupfer	33,23
2 - Schwefel	33,80
2 - Phosphor	32,97

= Cu¹P, und folglich als eine Verbindung von 1 Atom Schwefelkupfer im Minimo und 1 Atom Unterphosphorschwefel. Wäre dagegen die Verbindung zusammengesetzt aus 2 At. Schwefelkupfer und 1 At. Unterschwefelphosphor, so würde sie, ungerechnet den offenbaren Ueberschufs an Schwefelkupfer, 44 Proc. Kupfer enthalten. Der Versuch beweist also, dafs der Unterschwefelphosphor von 1 At. Schwefelbasis gesättigt wird.

Künstlich bereitetes Schwefelkupfer im Minimo des

Schwefelgehalts läßt sich nicht zu Pulver zerreiben, weil es weich und zähe ist. So fein zerstoßen als es sich erhalten liefs, versuchte ich doch es mit Unterschwefelphosphor zu verbinden, aber er destillirte davon ab.

Dagegen entsteht CuP , wenn man die vorherige Verbindung der trocknen Destillation aussetzt. Sie giebt zunächst flüssigen Unterschwefelphosphor, und sodann, wenn die Masse zu glühen beginnt, einen etwas schwefelreicheren Schwefelphosphor. In der Retortenkugel bleibt eine Verbindung in Form einer leberbraunen Masse zurück, welche sich nicht durch gelindes Glühen verändert. Sie ist pulverförmig und wird durch Reiben heller an Farbe. Sie giebt, beim Glühen an offner Luft keine Phosphorflamme mehr, sondern röstet nur, unter Entwicklung von schwefliger Säure, mit schwachem phosphorischem Schein zu einer schwarzen oxydirten Masse. Diefs ist dieselbe Verbindung, welche man erhält, wenn Unterschwefelphosphor auf nassem Wege und bei Ausschluss der Luft auf eine Lösung von Kupferchlorür in ätzendem Ammoniak einwirkt.

Unterphosphorschwefliges Schwefelsilber. Schwefelsilber im Vacuo bereitet, läßt sich wie Cu höchst unbedeutend mit Unterschwefelphosphor verbinden; dieser destillirt davon ab, und hinterläßt eine schwarze, wenig phosphorhaltige Masse. Als diese warm mit Salpetersäure behandelt wurde, löste sie sich allmählig zu schwefelsaurem Silberoxyd, mit Hinterlassung eines dunkelbraunen Stoffs, auf den die Säure im Kochen träge einwirkte. Er wurde abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Er war dunkelbraun, und erwies sich vor dem Löthrohr als bestehend aus Silber, Phosphor und Schwefel.

Ich versuchte nun metallisches Silber anzuwenden. Frisch gefälltes und gewaschenes Chlorsilber wurde in einen Platintiegel gebracht, dann Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure darauf geschüttet und ein Stück Zink hin-

ingelegt. Nach wenigen Stunden war das Silber reducirt. Nun wurde das Zinkstück herausgenommen, das Zink aus dem Silber kalt durch neuen Zusatz von Salzsäure ausgezogen, das reducirte Metall mit kaltem Wasser gewaschen, und an der Luft getrocknet, ohne Anwendung von Wärme. Ich erwähne dieser Bereitungsart aus dem Grunde, weil das so reducirte Silber, mit siedendem Wasser übergossen oder auch nur einer Temperatur von 50° bis 60° C. ausgesetzt, zusammensinkt, vom Graulichen in's Silberweiße übergeht, und sich in diesem dichteren Zustand nicht so vollkommen zu der gewünschten Verbindung verwandeln läßt, daßs sich nicht beim Reiben im Mörser Silberflitterchen, die der Verbindung entgingen, zeigen sollten. Auf das so bereitete Silber schüttete ich, in einem der beschriebenen Kugelapparate, Unterschwefelphosphor, so daßs das Silber damit getränkt und bedeckt ward. Nachdem sodann die Luft durch Wasserstoffgas verdrängt worden, wurde die Kugel sehr gelinde erhitzt, wobei die Vereinigung mit einer gewissen Heftigkeit geschah, wodurch ein phosphoreicherer Schwefelphosphor überdestillirte. Der Rückstand von Unterschwefelphosphor wurde sodann bei gelinder Hitze in einem Strom von Wasserstoffgas abdestillirt. Das Destillat erwies seinen Ueberschuß an Phosphor dadurch, daßs es viel Phosphorsupersulfür auflöste, welcher nach Beendigung der Destillation hinzugesetzt ward.

Die erhaltene Silberverbindung sah schwarz aus, wurde aber beim Zerreiben, wobei keine Silberflitterchen bemerkt wurden, dunkelbraun, in's Violette spielend; sie ergab sich als dieselbe Verbindung, welche die Salpetersäure im vorhergehenden Versuch ungelöst liefs, obwohl die letztere eine etwas hellere Farbe hatte. Bei trockner Destillation, bei anfangendem Glühen, kam sie in teigigen Fluß, schwoll sehr stark auf, und stieg zum Theil in den Hals der Retorte. Es verdichtete sich flüs-

siger Unterschwefelphosphor und es blieb Schwefelsilber zurück.

Zum Behufe der Analyse wurde sie gemengt mit chlorsaurem Kali und hinreichendem kohlsauren Natron, um die Detonation zu verhindern, als die Masse in einem Porcellantiegel zum Abbrennen erhitzt wurde. Dieses Verfahren mußte angewandt werden, weil Salpetersäure die Verbindung äußerst träge angreift, und Königswasser ist unanwendbar. Die Salzmasse wurde ausgelaugt und hinterließ metallisches Silber. Die Lösung wurde auf zuvor angegebene Weise behandelt. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Silber	63,76	1	62,97
Schwefel	18,25	2	18,75
Phosphor	18,00	2	18,28
	<hr/> 100,01		

was unwiderleglich darthut, daß die Verbindung Ag_2P ist, und daß 1 At. Schwefelbasis von 1 At. Unterschwefelphosphor gesättigt wird.

Unterphosphorschwefliges Schwefelquecksilber. Wenn unter denselben Vorsichtsmafsregeln fein geriebener Zinnober mit Unterschwefelphosphor erhitzt wird, so vereinigen sich beide, aber die dabei entstehende Temperatur-Erhöhung ist nicht besonders groß, und es destillirt sehr wenig Unterschwefelphosphor über. Nach vollständiger Abdestillation des Letzteren in einem Strom von Wasserstoffgas bleibt eine zusammengeschrumpfte schmutziggrüne Masse zurück, die durch Zerreiben brandgelb wird. Wenn bei deren Bereitung die Hitze nicht mit vieler Vorsicht geregelt wird, so sieht man in dem unten liegenden Theil der Masse hier und da kleine Quecksilberkugeln. Bei gelinder trockner Destillation giebt sie Quecksilber und hinterläßt einen fast weissen

Rückstand. An der Luft wird sie dunkler und allmählig fast schwarz, das Pulver davon schwarzgrün.

Unterphosphorschwefliges Schwefeleisen. Wenn feingeriebenes künstliches Schwefeleisen, $\text{Fe} + 6\text{Fe}$, auf angeführte Weise mit Unterschwefelphosphor behandelt wird, so vereinigen sich beide mit Heftigkeit, und das zuvor dunkelgelbe, etwas glänzende Pulver wird kohlschwarz und bleibt pulvrig. Es ist Fe^{P} , verunreinigt mit etwas Fe^{P} , entstanden aus dem in der Schwefelverbindung enthaltenen Fe .

Diese Versuche beweisen hinreichend, daß Unterschwefelphosphor sich mit Schwefelbasen verbindet, und daß dessen neutrale Verbindungen aus 1 At. von ihm und 1 At. der Schwefelbasis bestehen. Wir haben gesehen, daß der Phosphor in seinen niederen Schwefelungsstufen, wie man es *a priori* erwarten konnte, seinen entsprechenden Verbindungsstufen mit Sauerstoff folgt; das Sulfuretum entspricht dem Oxyde, und der Unterschwefelphosphor der unterphosphorigen Säure. Das Daseyn dieser letzteren ist indess in Frage gestellt worden, nachdem sie längst bekannt war. Es ist fast Sitte geworden, wenigstens in gewissen chemischen Schulen, beim Auftreten von Erscheinungen, deren Grund man nicht richtig einsieht, eine Erklärung mit Umstofsung aller wohlbegründeten Ansichten zu erdichten. Die Leichtigkeit, Theorien zu machen, ist verführend für die, welche nicht fühlen, wie schwer es ist, richtige aufzustellen.

Neulich hat A. Wurtz ¹⁾ eine Untersuchung über die Zusammensetzung der unterphosphorigsauren Salze angestellt, und dabei gefunden, daß sie alle eine gewisse Anzahl Atome Wasser enthalten, und daß, wenn sie mehr als zwei Atome enthalten, dieselben in der Wärme ausgetrieben werden können, mit Zurücklassung

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, von F. Wöhler und J. Liebig, Bd. XLIII S. 318.

der beiden Atome, die das Salz erst in erhöhter Temperatur verlassen, wobei Phosphorwasserstoff entweicht, und die Basis phosphorsauer zurückbleibt. Wurtz schließt daraus, daß die ältere Ansicht von einem Oxydationsgrad des Phosphors, bestehend aus PO , nicht mehr haltbar sey, und daß das, was wir unterphosphorige Säure nennen, ein zusammengesetztes Radical enthalte, bestehend aus PH^2 , verbunden mit 3 At. Sauerstoff; damit glaubt er alle Erscheinungen erklären zu können. Er hat dabei vergessen, daß die Verbindung $\text{P} + \text{O}$ in der natürlichen Oxydationsreihe des Phosphors liegt und existiren muß, daß die Begierde des Phosphors zur Verbindung mit Sauerstoff im Verhältniß von $\text{P} + 5\text{O}$ so groß ist, daß dessen niedere Oxydationsstufen, auch das Oxyd, bei einer gewissen und doch nicht sonderlich hohen Temperatur, sich in Phosphor und Phosphorsäure zerlegen, und die Begierde des Phosphors zur Verbindung mit Sauerstoff so kräftig ist, daß wenn Wasser bei dieser Temperatur zugegen ist, dieses zerlegt wird, und Phosphorsäure nebst Phosphorwasserstoff entstehen; alles Umstände, die wohl bekannt sind, und nicht entfallen dürfen.

Es bleibt noch übrig einen Grund für die Gegenwart dieses Wassers aufzufinden, und auch das liegt nicht gar fern. Wir haben gelernt, daß die gewöhnlichen phosphorsauren Salze, welche aus $2\text{R} + \ddot{\text{P}}$ bestehen, wie viel Atome Wasser sie auch aufnehmen mögen, dieselben bei einer wenig erhöhten Temperatur entweichen lassen, aber 1 Atom davon behalten, welches nicht eher fortgeht als in höherer Temperatur. Es ist dabei unentschieden, ob sie fortgehen, ehe die Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergeht, oder ob es gleichzeitig geschieht. Diefes Verhalten, unrichtig verstanden, hat das Gedankenspiel von drei- und mehr-basischen Säuren veranlaßt. Die unterphosphorige Säure sättigt, wie der Unterschwefelphosphor, 1 At. Basis, und behält in seinen

Salzen, die bisher nur auf nassem Wege gebildet wurden, 2 At. Wasser mit derselben Kraft zurück, mit welcher die phosphorsauren Salze das eine Atom an sich halten, so dafs in beiden Fällen einem Aequivalent Phosphor 3 Atome Oxyd entsprechen, entweder 2 At. Basis und 1 At. Wasser oder 1 At. Basis und 2 At. Wasser. Diefs ist eine Thatsache, deren Ursache wir natürlich nicht mit Sicherheit kennen können; wenn wir aber darüber nachdenken finden wir, dafs der Phosphor, gleich dem Stickstoff, eine grofse Neigung hat sich mit drei Aequivalenten von elektropositiveren Körpern, z. B. Wasserstoff und Metallen, zu verbinden, und es ist möglich, dafs diese überwiegende Neigung sich in der Anzahl Wasseratome ausdrückt, welche mit gröfserer Kraft von den neutralen Salzen der verschiedenen Salze desselben zurückgehalten werden. Uebrigens halte ich das Daseyn der unterphosphorigen Säure durch das des Unterschweifphosphors vollständig bekräftigt, und das übereinstimmende Sättigungsvermögen beider ist ein fernerer Beweis davon.

(Schluss im nächsten Heft.)

X. *Ueber die Lichterscheinung beim Glühen des Chromoxyds und des Gadolinit;*
von Heinrich Rose.

Vor einiger Zeit suchte ich durch Versuche zu zeigen, daß die plötzliche Lichterscheinung, welche gewisse Oxyde beim Glühen zeigen, von keiner wahrnehmbaren erhöhteren Temperatur begleitet sey ¹⁾. Ich stellte die Untersuchungen mit dem Chromoxyde an, bei welchem mit am deutlichsten diese merkwürdige Lichterscheinung wahrgenommen werden kann. Ich habe später die Versuche auf dieselbe Weise öfters wiederholt, und dasselbe Resultat erhalten.

Es ist bekannt, daß auch mehrere Mineralien beim Glühen eine ganz ähnliche Lichterscheinung zeigen, und nach derselben, wie jene Oxyde, schwerlöslich oder unlöslich in Säuren sind, während sie vor dem Glühen leicht durch dieselben zersetzt werden können. Am meisten in dieser Hinsicht ist der Gadolinit bekannt. Als ich vor einiger Zeit mir aus dem Gadolinit von Ytterby, in welchem bekanntlich die Yttererde entdeckt worden ist, diese bereitete, benutzte ich denselben zugleich, um zu sehen, ob er während des Glühens bei der dabei stattfindenden Lichterscheinung eine merkliche Erhöhung der Temperatur zeigen würde. Ich hatte vor langer Zeit von dem Entdecker des Gadolinit, Hrn. Arrhenius, ein sehr großes Exemplar desselben erhalten, das ich, so wie einige kleinere Stücke, welche ich durch den Mineralienhändler Hrn. Kranz mir verschaffte, zu diesen Versuchen anwandte.

Der Gadolinit zeigt erst bei einer höheren Temperatur als das Chromoxyd die erwähnte Lichterscheinung.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LII S. 596.

Er eignet sich übrigens zu diesen Versuchen in sofern weit besser, als das Chromoxyd, da dieses während des Glühens viel Wasser verliert, und außerordentlich am Volumen abnimmt, wodurch bei den Versuchen einige Unsicherheit entsteht. Diefs ist bei dem Gadolinit nicht der Fall.

Ich wandte bei den Versuchen mit dem Gadolinit einen andern und zweckmäßigeren Apparat an, als ich beim Chromoxyd benutzt hatte. Ich legte ganze Stücke des Minerals in eine Glasröhre von möglichst engem Durchmesser und von schwer schmelzbarem Glase, welche an einem Ende zugeschmolzen war. Mit dem offenen Ende war die Glasröhre mit einer langen Thermometerröhre luftdicht in Verbindung gebracht, welche, am Ende gebogen, in eine Flüssigkeit tauchte. Die Glasröhre mit den Gadolinitstücken wurde durch Kohlenfeuer zum gleichförmigen Glühen gebracht, wodurch gleichmäßig ein Theil der erhitzten Luft durch die Flüssigkeit stieg. So wie aber bei einigen Stücken des Minerals die Lichterscheinung sich zeigte, wurde plötzlich die Luftentwicklung bedeutend stärker; nach Beendigung der Lichterscheinung aber so gleichmäßig wie vorher.

Dieser Versuch, der sehr oft mit demselben Erfolge wiederholt wurde, zeigt offenbar, daß bei der Lichterscheinung auch eine Erhöhung der Temperatur stattfindet. Als ich in demselben Apparate auf ähnliche Weise Chromoxyd behandelte, konnte ich ebenfalls während der Lichterscheinung eine reichlichere Luftentwicklung stattfinden sehen, doch lange nicht so deutlich wie beim Gadolinit. Noch undeutlicher und zweifelhaft war das Resultat als ich auf ähnliche Weise Titansäure behandelte, die freilich die Lichterscheinung beim Glühen nicht so glänzend zeigt wie das Chromoxyd.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß allerdings die merkwürdige Lichterscheinung beim Glühen einiger Substanzen mit einer Erhöhung der Temperatur verbunden ist,

ist, daß aber dieselbe namentlich beim Chromoxyd, und besonders bei der Titansäure, nicht bedeutend seyn kann, wie dieß hinsichtlich des Chromoxyds auch aus meinen früheren Versuchen geschlossen werden konnte.

Beim Gadolinit von Ytterby ist, wie dieß Scheerer beim Gadolinit von Hitterö gezeigt hat, nach dem Glühen und erfolgter Lichterscheinung das specifische Gewicht größer als vorher. Die verschiedenen Stücke desselben zeigen aber, sowohl im ungeglühten als auch im geglühten Zustande nicht dasselbe, sondern ein ziemlich verschiedenes specifisches Gewicht. Dieß ist merkwürdigerweise sogar bei den verschiedenen Bruchstücken von einem und demselben größeren Stücke der Fall. Es geht hieraus hervor, daß das Mineral an verschiedenen Stellen eines Stückes verschieden zusammengesetzt seyn muß.

Ich fand das specifische Gewicht des ungeglühten Gadolinit von Ytterby bei verschiedenen Stücken als Resultat von mehr als 30 Versuchen zwischen 4,097 und 4,226, das des geglühten zwischen 4,287 und 4,456, wobei ich bemerke, daß die Stücke des Gadolinit, welche im ungeglühten Zustand ein höheres specifisches Gewicht hatten, auch nach dem Glühen ein höheres specifisches Gewicht erhielten. Der Glühungsverlust betrug nur zwischen 0,38 und 0,43 Procent.

XI. *Leichte Darstellungsart reiner Zirkonerde; von Th. Scheerer in Christiania.*

Wenn man gepulverten und geschlemmten Zirkon, nach Wöhler's Vorschrift, mit seiner vierfachen Gewichtsmenge kohlenaurem Natron vermischt, und das Gemenge in einem Platintiegel schmilzt, so erhält man, durch Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser, eine Auflö-

sung von kieselсаurem Natron und kohlensaurem Natron, in welcher Flocken von Eisenoxyd, zuweilen auch von Manganoxyd und einigen anderen Stoffen aufgeschwemmt werden, sobald man die Flüssigkeit umrührt. Auf dem Boden des Glases, in welchem sich die Solution befindet, bemerkt man dagegen eine bedeutende Menge eines schwereren, weissen, sandartigen Pulvers, welches man leicht für unaufgeschlossenen Zirkon halten kann. Bei näherer Untersuchung findet man jedoch, daß dasselbe eine krystallisirte Verbindung von Zirkonerde mit Natron ist. Man braucht also nur die über demselben stehende Flüssigkeit mit den darin aufgeschwemmten Substanzen abzugießen, und diesen Schlämmproceß mit reinem Wasser mehrere Male zu wiederholen, um das Zirkonerde-Natron zu isoliren. Dasselbe kann zuletzt noch auf einem Filtrum ausgewaschen werden, wobei jedoch zu bemerken ist, daß dies nicht zu lange fortgesetzt werden darf, weil jene Verbindung von reinem Wasser nach und nach zersetzt wird, und sich ein Theil Zirkonerde als die in Säuren unlösliche Modification abscheidet. Wird das Zirkonerde-Natron mit Salzsäure übergossen, so erhitzt sich die Masse unter starkem Aufschwellen, aber ohne Gasentwicklung. Fügt man nach einiger Zeit Wasser hinzu, so erhält man eine vollkommene klare Solution, aus welcher man durch Fällung mittelst Ammoniak und Auswaschen völlig reines, schneeweißes Zirkonerdehydrat abscheiden kann. — Es ist möglich, daß die Bildung des Zirkonerde-Natrons zu dem Glauben Veranlassung gegeben hat, als erfordere die Aufschließung des Zirkons durch Schmelzung mit kohlensaurem Natron eines sehr hohen Hitzgrades. Die Verbindung der Zirkonerde mit dem Natron scheint sich bei einer starken Rothglühhitze zu bilden, oder wenigstens doch bei einer Temperatur, welche unter der Weißglühhitze liegt.

**XII. Vergleich der ringförmigen Gebirgsmassen
der Erde mit denen des Mondes;
von Herrn Elie de Beaumont.**

(*Compt. rend. T. XVI p. 1032.*)

Nach dem Ingenieur-Hydrographen Hrn. De la Marche hält die Lagune von Bongbong, in welcher sich der Vulkan Taal befindet, ungefähr 10 Lieues im Umfang; dieß setzt einen inneren Durchmesser von fast 3 Lieues oder 16666 Meter voraus. Die von NO. nach SW. gerichtete Insel ist etwa eine Lieue lang und etwas weniger breit; man kann einen mittleren Durchmesser von $2\frac{1}{2}$ Lieues oder 13890 Meter für sie annehmen ¹⁾. Der große Kra-

- 1) Auf dieser Insel, die in der Mitte der Lagune liegt, befindet sich der Vulkan. Die Lagune steht durch einen kleinen Fluß mit der zwischen *Luçon* und *Mindoro* liegenden Baie in Verbindung; ihre Tiefe geht von 7 bis 30 Meter; ihr Wasser ist trinkbar, es leben Fische darin, ist aber dennoch keineswegs rein. Der Rand des auf der von Vegetation fast entblößten Insel liegenden Kraters erhebt sich in den höchsten Punkten etwa 150 Meter über das Niveau der Lagune. Er ist kreisrund, schon nach außen steil, und nach innen fast senkrecht. Der Boden dieses Kraters liegt etwa 30 Meter über dem Niveau der Lagune. Er enthält einen zweiten weniger regelmäßig geformten Krater von etwa ein Fünftel der Höhe des äußern. Dieser nimmt etwa die Hälfte des Flächeninhalts ein, und enthält einen See von 1 Meile (Mille) Länge und 0,2 Breite, der mit einer gelben Flüssigkeit gefüllt ist (Schwefel), auf welcher schwarze Flecke schnell entstehen, etwas verweilen, obgleich in schwacher Siedbewegung, wachsen und dann verschwinden. Der Raum zwischen beiden Kratern ist zum größeren Theil flach und eben, zum kleineren auch einen See darstellend, aber mit ruhiger Oberfläche. Im Innern des kleinen Kraters befinden sich Hügel, die wiederum Kratere sind, und diese stellen den eigentlichen Vulkan dar, indem aus ihnen Wirbel von weißen, dicken, schwefeligen Dämpfen emporsteigen. (De La Marche, *Compt. rend. T. XVI p. 756.* — Vergl. übrigens L. von Buch in dies. Ann. Bd. X S. 201.)

ter hat einen innern Durchmesser von etwa anderthalb Meilen (Mille) oder 2778 Meter. Der kleine, in dem grossen eingeschlossene Circus scheint etwas weniger als eine Meile oder etwa 1700 Meter im Durchmesser zu halten.

Alle diese Durchmesser würden für Eruptionskratere ungeheuer seyn; allein für Erhebungskratere haben sie nichts Aufserordentliches.

Auf der Oberfläche des Mondes gewahrt man eine grosse Anzahl Ringgebirge, von denen einige mehrere concentrische Circus zeigen. Die schönen Karten von Lohrmann und von den HH. Beer und Mädler erlauben die Durchmesser dieser Mondcircusse zu berechnen. Es giebt deren von allen Dimensionen, von den kleinsten an, welche die Fernröhre zu messen erlauben, bis zu welchen von 90000 Meter Durchmesser.

Um eine richtige Grundlage für die Vergleichenungen zu haben, zu welchen die Aehnlichkeit dieser verschiedenen Gestalten führen kann, gebe ich hier eine Tafel über die Durchmesser einer gewissen Zahl von Ringgebirgen der Erde und des Mondes ¹).

Vergleicht man die Durchmesser dieser Ringe, so darf man nicht vergessen, dafs wenn jeder von ihnen die Grundfläche eines Trichters von gleichem Winkel wäre, alsdann die Rauminhalte dieser Trichter sich verhalten würden wie die *Kuben* ihrer schon so ungleichen Durchmesser. Die Auswurfskegel verhalten sich in Bezug auf die Kräfte, durch welche sie erzeugt wurden, wie ihre Volume. Nun ist der Kubus von 91200 Meter (Durchmesser des Tycho, eines Ringgebirges auf dem Mond) mehr als 94 Millionen Mal gröfser als der Kubus von 200 Meter, dem Durchmesser vom Krater des *Mosen-*

1) Ich habe anderswo einige dieser Massen nach demselben Maafsstabe und in derselben Zeichnungsweise abgebildet. Siehe *Mémoires de la Société d'histoire naturelles de Paris*, T. V p. 16; und *Annales des Sciences naturelles*, T. XXII (1831) p. 88.

bergs, der bei weitem nicht der kleinste Auswurfskegel auf der Erde ist, sondern bloß der kleinste, von denen ich eine genaue Messung gefunden habe. Freilich ist auf der Mondoberfläche die Schwere fast sechs Mal geringer als auf der Erdoberfläche; und wahrscheinlich sind die Substanzen, aus welchen die Oberfläche des Mondes besteht, weniger dicht als die, welche die Kruste der Erde zusammensetzen. Diese Betrachtung vermindert das Mifsverhältniß zwischen den Kräften, die in's Spiel gesetzt werden mußten, um auf dem Wege der Eruption den Krater des *Mosenberg* und den des Ringgebirges des Tycho hervorzubringen. Indefs bleibt doch das Mifsverhältniß so groß, daß Personen, die es in Betracht nehmen, ohne Zweifel nicht sehr geneigt seyn werden, den Tycho und die übrigen Ringgebirge des Mondes als bloße Erptionskegel anzusehen. Sie haben vielmehr Aehnlichkeit mit den Erhebungskrateren.

Vergleichende Uebersicht der Durchmesser gewisser ringförmiger Gebirgsmassen auf der Erde und dem Monde.

(Die Ringgebirge des Mondes sind mit einem *M* bezeichnet.)

	Meter
Krater des Mosenberg (Eifel) etwa	200
- - Puy-de-Jume (Auvergne)	220
- genannt le creux Morel (Auvergne)	240
- östlicher d. Puy de Come (Auvergne)	265
- des Puy de la Nugère (Auvergne)	284
- genannt le Nid de la Poule (Auvergne)	300
- des Puy de Pariou (Auvergne)	310
- - Berges Bar (bei Alègre, Velay)	350
- - Aetnà i. J. 1834	350
- - Roderberg (bei Bonn)	500
Lac Paven (Auvergne)	700
Krater des Vesuvs (in sein. Max.)	700
Gour de Tazana (Auvergne)	800
Circus der Insel Amsterdam	900

	Meter
Uelmersee (Eifel)	950
Krater des Aetna (in sein. Max., i. J. 1444)	1500
- - Pichincha (bei Quito)	1500
Meerfelder Maar (Eifel)	1600
Innerer Circus des Vulkans Taal	1700
α des Ptolemäus (<i>M</i>) ¹⁾	2190
Laacher See (Eifel)	2600
Aeufserer Circus des Vulkans Taal	2778
Circus des Mont-Dore	3000
Circus der Somma (Vesuv)	3600
Censorinus, α von Pallas (<i>M</i>)	4015
Taquet (<i>M</i>)	4370
Circus d. Kirauea (Owhyhee, Sandwich Ins.)	4600
Circus d. Val del Bové (Aetna)	5500
- der Rocca-Monfina (Königr. Neapel)	5500
Caldera der Insel Palma	6600
Ariaclaus (<i>M</i>)	6650
Sulpicius Gallus (<i>M</i>)	6930
Linné (<i>M</i>)	7280
Circus der Insel Santorin	7300
Dollond (<i>M</i>)	7660
Circus des grossen Pays-Brûlé (Vulkan auf Bourbon)	7800
Euclides, Aratus (<i>M</i>)	8030
Higinus (<i>M</i>)	8390
Solfatara von Urumtzi (Tartarey)	9000
Circus d. Cantal (Auvergne)	10000
Messier (<i>M</i>)	10580
Carlini (<i>M</i>)	10940
Hortensius (<i>M</i>)	11310
Caldera auf Teneriffa	13000
Conon (<i>M</i>)	13860

1) Der Mond zeigt eine sehr große Anzahl so kleiner Circus als dieser ist; allein es hält schwer ihren Durchmesser auf der Karte zu messen.

	Meter
Theon junior (<i>M</i>)	13860
Theon senior (<i>M</i>)	14230
Alfragan (<i>M</i>)	15320
Bode. Torricelli (<i>M</i>)	15690
Dionysius (<i>M</i>)	16060
Bessel (<i>M</i>)	16400
Lagune von Bongbong (worin der Taal)	16500
Biot (<i>M</i>)	17880
Sosigenes (<i>M</i>)	18240
Circus von Oisans (Dauphiné)	20000
Diophantus (<i>M</i>)	21160
Bouguer (<i>M</i>)	21500
Ukert (<i>M</i>)	21890
Gay-Lussac (<i>M</i>)	22620
Lalande (<i>M</i>)	26600
Maskelyne (<i>M</i>)	29190
Triesnecker (<i>M</i>)	31000
Arago (<i>M</i>)	32470
Herschel (<i>M</i>)	32840
Mösting (<i>M</i>)	33900
Polybius (<i>M</i>)	35000
Playfair (<i>M</i>)	36800
Geber (<i>M</i>)	37200
Tacitus (<i>M</i>)	40900
Manilius (<i>M</i>)	44500
Parry (<i>M</i>)	47800
Archimedes (<i>M</i>)	50000
v. Buch (<i>M</i>)	50300
Deluc (<i>M</i>)	51000
Aristillus (<i>M</i>)	52100
Abulfeda (<i>M</i>)	58300
Eudoxus (<i>M</i>)	63800
Pentland (<i>M</i>)	64900
Werner (<i>M</i>)	66900
Circus der Insel Ceylon	70000

	Meter
Bulliald (<i>M</i>)	71100
Aristoteles (<i>M</i>)	82100
Archimedes (<i>M</i>)	87500
Tycho (<i>M</i>)	91200
Langrenus, Patavius, Alphons, v. Humboldt, Boussingault, weniger regelmässige Ge- stalten (<i>M</i>)	140000
Mittlerer Durchmesser des Gebirgskranzes von Böhmen, etwa	200000

XIII. Ueber den Uwarowit.

Im XXIV. Bande S. 388 d. Annalen machte Hr. Hefs auf ein chromhaltiges krystallisirtes Mineral von *Bis-serks* im Ural aufmerksam, das er, ohne damit wegen seiner Seltenheit eine quantitative Analyse anstellen zu können, für eine neue Mineralspecies hielt, und dasselbe *Uwarowit* nannte. G. Rose (in seiner Reise nach dem Ural, Bd. I S. 380 und Bd. II S. 517) beschreibt das Mineral genauer, und führt noch einen zweiten Fundort an, nämlich Kyschtimsk, im südlichen Ural, wo es sich aber nicht krystallisirt findet. An beiden Orten kommt es mit Rhodochrom auf Chromeisenstein vor¹⁾.

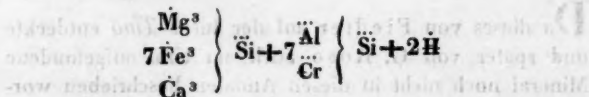
In den neu erschienenen Verhandlungen der mineralogischen Gesellschaft von Petersburg für's Jahr 1842, S. 65, wird eine quantitative Analyse dieses Minerals von A. Komonen mitgetheilt. Derselbe fand in hundert Theilen desselben:

1) Siehe den folgenden Aufsatz.

		Sauerstoffmengen.
Kieselerde	37,11	19,277
Thonerde	5,88	2,746
Chromoxyd	22,54	6,737
Eisenoxydul	2,44	0,555
Kalkerde	30,34	8,521
Talkerde	1,10	0,425
Wasser	1,01	0,897
	<hr/> 100,42.	

Diese Analyse, obgleich der Gang derselben nicht angegeben, namentlich nicht erwähnt ist, auf welche Weise Thonerde vom Chromoxyd getrennt wurde, scheint mit Genauigkeit angestellt worden zu seyn. Hr. Komonen giebt für die Zusammensetzung des Minerals die ausführliche Formel:

$Mg^3 \ddot{S} + Fe^3 \ddot{S} + 19 Ca^3 \ddot{S} + 6 \ddot{Al} \ddot{S} + 15 \ddot{Cr} \ddot{S} + 6 H$
und die abgekürzte:



Das Wasser ist im Minerale gewiss nur ein zufälliger Bestandtheil, und rührt vielleicht von Feuchtigkeit im Mineralpulver her. Auch giebt Hefs an, daß das Mineral im Kolben erhitzt werden kann, ohne Wasser abzugeben, und ohne zu decrepitiren. Wenn das Wasser aber nur ein zufälliger Bestandtheil im Mineral ist, so hat dasselbe ganz die Zusammensetzung eines Granats, womit auch die Krystallform, die ein Dodecaëder ist, übereinstimmt ¹⁾. Dasselbe ist eine sehr interessante Art des Granat, und zwar ein *Kalkchromgranat* ²⁾. Der

1) Fuchs vermuthet auch schon, daß der Uwarowit nichts anderes als ein chromhaltiger Granat sey. (Naturgeschichte des Mineralreichs. S. 199.)

2) Vergl. die Nomenclatur der Granat-Species in G. Rose's Reise nach dem Ural, Th. II S. 488.

Name Uwarowit, an welchen sich keine chemische oder mineralogische Erinnerung knüpft, kann daher füglich für diese Abänderung des Granats wegfallen, da die andern Abänderungen desselben dem Kalkchromgranat analoge Namen schon seit längerer Zeit besitzen.

Breithaupt hat das spec. Gewicht des Kalkchromgranats zu 2,969 angegeben. Von Hrn. Komonen wird es indessen nach einem Mittel aus drei Versuchen durch die Zahl 3,4184 bezeichnet, die zwar immer noch zu den niedrigen gehört, die beim Granate vorkommen, aber doch noch bestimmte Abänderungen des Granats übertrifft.

H. R.

XIV. *Der Rhodochrom.*

Da dieses von Fiedler auf der Insel *Tino* entdeckte und später von G. Rose auch am Ural aufgefunden Mineral noch nicht in diesen Annalen beschrieben worden ist, so erlauben wir uns hier, aus des Letzteren Reisebericht nachstehende Notiz mitzutheilen ¹⁾.

»Der Rhodochrom scheint im Ural (bei Kyschtimsk) in viel größerer Menge vorzukommen als auf der griechischen Insel *Tino*. Seine Eigenschaften sind folgende.«

»Er findet sich derb, zuweilen mit sehr fein-schuppig-körnigen, in der Regel aber nicht erkennbaren Zusammensetzungsstücken und einem ausgezeichnet splittigen Bruch.«

»Er ist graulichschwarz, in dünnen Stücken pfirsichblüthroth, in Pulver röthlichweiß; an den körnigen Stellen glänzend von Perlmutterglanz, in den dichten nur schwach schimmernd, stark durchscheinend an den Kan-

1) G. Rose, mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, Altai und kaspischen Meere, Bd. II (1842) S. 157.

ten. Härte unter der des Kalkspaths; specifisches Gewicht = 2,668.

»Vor dem Löthrohr im Kolben erhitzt, wird er graulichweiss und undurchsichtig, und es sublimirt sich dabei Wasser. In der Platinzange erhitzt, erleidet er dieselben Veränderungen, und schmilzt im strengen Feuer an den äusseren Kanten zu einem gelben Email. Im Borax ist er, in Pulverform angewandt, leicht auflöslich, und bildet ein schön chromgrünes Glas, dessen Farbe am deutlichsten erst bei dem völligen Erkalten des Glases hervortritt. In Phosphorsalz ist er bei einem geringen Zusatz zu einem ganz klaren Glase auflöslich; nur bei stärkeren Zusatz scheidet sich eine sehr durchsichtige Kieselsäure aus, und das Glas opalisirt beim Erkalten. Die Farbe desselben ist wie beim Boraxglase, nur etwas lichter. Mit Soda schmilzt er zu einer gelblichen undurchsichtigen Masse zusammen. Gepulvert und mit Kobaltsolution erhitzt, wird er blau. Von Chlorwasserstoffsäure wird er nur schwer zersetzt.«

»Mit kohlensaurem Alkali geglüht, löst er sich im Wasser vollständig auf, und bildet eine so gelbe Auflösung, wie neutrales chromsaures Alkali. Mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, nimmt die Auflösung durch Bildung von zweifach-chromsaurem Alkali eine orangegelbe Farbe an, gelatinirt beim Abdampfen bei einer gewissen Concentration und wird grün. Zur Trockniss abgedampft, mit Wasser digerirt und filtrirt, bleibt auf dem Filtrum ein Gemenge von Kieselsäure mit etwas braunen Chromoxyd zurück, während die abfiltrirte, dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit, ausser Chromoxyd, sehr viele Talkerde und nur eine geringe Menge Thonerde enthält. Kalkerde findet sich in demselben nicht.«

»Hiernach hat der Rhodochrom sowohl in seinen Eigenschaften als auch in seiner chemischen Zusammensetzung eine grosse Aehnlichkeit mit dem Serpentin; er unterscheidet sich von ihm besonders nur durch seine in

dünnen Stücken rothe Farbe und seinen Chromgehalt, der jene hervorgebracht hat. Dieser Chromgehalt ist aber, wenn er auch nicht groß zu seyn scheint, immer auffallend, da der Serpentin keine Basen enthält, die durch Chromoxyd ersetzt werden können ¹).«

Der Rhodochrom von Kyschtinsk kommt in dem erwähnten Stück mit Chromeisenerz oder vielmehr mit einer schwarzen, im Striche braunen und mit dem Messer ritzbaren Masse vor, in welcher Chromeisenerz in kleinen Körnern und Krystallen in großer Menge eingemengt, und die daher für sich allein schwer zu untersuchen ist. Der Rhodochrom bildet von dem ziemlich großen Stücke die bei weitem größere Hälfte; die andere nimmt die schwarze Masse mit dem Chromeisenerz ein, die aber gleichfalls von Rhodochrom in kleinen Gängen und Schnüren durchsetzt wird ²).«

XV. *Der Leuchtenbergit.*

Unter diesem Namen hat Hr. A. Komonen in den Verhandlungen der mineralogischen Gesellschaft zu Petersburg, S. 64, ein Mineral beschrieben, das sich in den Schischimskischen Bergen bei Slatoust im Ural findet.

1) Einen geringen Chromgehalt hat mein Vater schon vor langer Zeit in dem Serpentin von Zöblitz nachgewiesen. G. R.

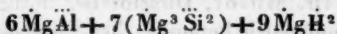
2) Der griechische Rhodochrom stimmt, wie ich mich selbst durch Berücksichtigung der Sammlung des Hrn. Fiedler überzeugen konnte, mit dem uralischen vollkommen überein; doch findet er sich, wie es auch Hr. F. beschreibt, nur in geringer Menge und in dünnen Ueberzügen auf dem Chromeisenerz. — Nach den Stücken in der K. Sammlung zu Berlin scheint der Rhodochrom noch an mehreren Orten mit dem Chromeisenerz vorzukommen, z. B. am Gulsen in Kraubat in Steiermark, und bei Baltimore, wo die Chromeisenerzkrystalle in ihm eingewachsen sind. G. R.

Es kommt in zusammengehäuften, ziemlich großen, übrigen aber nicht vollkommen ausgebildeten Krystallen von der Form eines Rhomboëders vor ¹⁾. Die Farbe der Krystalle ist in Massen gelblich, in dünnen Blättern aber weiß. Es hat eine blättrige Textur und Perlmutterglanz ²⁾. Die dünnen Krystalle sind durchsichtig. Das spec. Gewicht ist 2,71. Es fühlt sich fett an, läßt sich mit einem Messer schneiden und nimmt Eindrücke vom Nagel an. Die Härte desselben ist zwischen Kalkspath und Gyps. Mit Phosphorsalz schmilzt es zu einer Kugel, welche, während sie noch heiß ist, eine schwach bouteillengrüne Farbe hat; nach dem Erkalten wird sie aber vollkommen farblos und opalisirt. Mit Borax giebt es ein durchsichtiges Glas, welches nach dem Erkalten farblos ist. Mit Soda erhält man kein durchsichtiges Glas, sondern nur eine Schlacke.

Hr. Komonen hat in zwei Analysen folgende Resultate erhalten:

	I. Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.	II. Vermittelst kohlens. Natrons.	Sauerstoffmengen.
Kieselerde	—	34,23	17,782
Thonerde	17,154	16,31	7,617
Eisenoxyd	3,391	3,33	0,758
Kalkerde	1,417	1,75	0,491
Talkerde	34,489	35,36	13,687
Wasser	8,561	8,68	7,715
		<hr/> 99,66.	

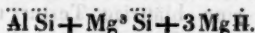
Hr. Komonen leitet daraus die Formel:



ab. Er hält es also für eine Verbindung eines Aluminats, eines Silicats und eines Hydrats. Mehrere Gründe,

- 1) An den Stücken, die die Königl. Mineraliensammlung in Berlin erhalten hat, haben die Krystalle die Form von sechsseitigen Tafeln, und eine große Aehnlichkeit mit dem Chlorit.
- 2) Die Krystalle sind parallel der Hauptfläche der Tafel spaltbar.

vorzüglich auch die vollkommene Zersetzbarkeit vermittelt Fluorwasserstoffsäure und kohlensauen Natrons machen es sehr unwahrscheinlich, daß es ein Aluminat enthält. Die wahrscheinliche Formel ist vielleicht:



Diese Formel würde die richtige seyn, wenn der Eisengehalt als Oxydul angenommen würde, das mit der Magnesia isomorph ist. Freilich aber ist dann der Kieselsäuregehalt um einige Procente zu hoch. Die Formel kommt in den ersteren Gliedern völlig überein mit der Formel des Chlorits nach v. Kobell und Varrentrapp, und unterscheidet sich von dieser nur durch das letzte Glied, das bei dem Chlorite 2MgH ist ¹⁾.

Das Mineral ist dem Herzog von Leuchtenberg zu Ehren benannt worden.

XVI. Die Bohrlöcher von Grenelle und Neusalzwerk.

Schon zu mehren Malen haben wir Nachricht gegeben von der Tiefe dieser Bohrlöcher und der Temperatur des aus ihnen hervorsprudelnden Wassers. (Siehe unter andern Bd. XXXXVIII S. 382 und Bd. LIII S. 408.) Was uns heute veranlaßt nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen, ist eine Abbildung vom Greneller Bohrloch, welche Hr. Mulot, Director der dortigen Bohrarbeiten, in Kupferstich herausgegeben, und die Güte des Hrn. v. Humboldt uns zur Benutzung überlassen hat. Wir haben sie auf Taf. III Fig. 25 im verkleinerten Maassstabe und mit Fortlassung einiger aufserwesentlichen Details wieder gegeben, und daneben, in Fig. 26, nach demselben Maassstabe einen Durchschnitt vom Neusalzwerker Bohr-

1) Vergl. diese Annalen, Bd. XXXXVIII S. 85.

loch hinzugefügt. Man erhält dadurch ein anschauliches Bild von der Tiefe beider Bohrlöcher, zumal beim Vergleich mit der von dem Mulot'schen Blatte entnommenen Skizze des Straßburger Münster, welche augenfällig zeigt, wie sehr die Höhe eines der höchsten Bauwerke gegen die Tiefe dieser Bohrarbeiten zurückbleibt.

Das Bohrloch zu Grenelle, in Paris, wurde am 24. December 1833 angefangen und am 26. Febr. 1841 Nachmittags 2 $\frac{1}{4}$ Uhr, wo man Wasser erreichte, so gut als beendet. Es hat eine Tiefe von 547 Meter (1686 Par. Fufs), und geht von *A* bis *B* durch aufgeschwemmtes Land, von *B* bis *C* durch plastischen Ton, von *C* bis *D* durch weisse Kreide, von *D* bis *E* durch graue Kreide, von *E* bis *F* durch chloritische Kreide (*glauconie crayeuse*) und von *F* bis *G* durch Gault. Es liefert in 24 Stunden mehr als 3 400 000 Liter Wasser, d. h. etwa 4 Liter für jeden Pariser. Das Wasser steigt durch ein äusseres Rohr noch 28 Meter über den Boden, hat eine Temperatur von 27°,7 C. und ist fast von der Beschaffenheit des Seineswassers. (Ann. Bd. LII S. 628.)

Das Bohrloch zu Neusalzwerk, bei Preufs. Minden, welches die Auffindung von Steinsalz oder wenigstens einer reicheren Soole zum Zweck hat, ist in der Liasformation angesetzt, die mit etwa 300 Fufs Tiefe durchsunken wurde. Die bunten Mergel der Keuperformation (*Marnes irisées*) wurden mit 722 und der Keupergyps mit 1016 Fufs Tiefe erreicht, und letzterer, etwa 30 Fufs mächtig, durchsetzt. Nach Durchbohrung der wenigstens 1600 Fufs mächtigen Keuperformation steht der Bohrversuch nunmehr in Muschelkalk. Ende Mai's 1843 hatte er eine Tiefe von 2003 Fufs preufs. Maafs (628,65 Meter) erreicht, 1740 Fufs preufs. (546,15 Meter) unter dem Meeresspiegel.

Aus dem 4 $\frac{1}{8}$ Zoll im Durchmesser haltenden Bohrloche fliessen pro Minute 45 Kubikfufs preufs. Maafs einer 4procentigen Soole von 25°,1 R. aus, also in 21

Stunden 64800 solcher Kubikfufs oder 2 003 350 Liter. Ein Kubikfufs dieser Soole liefert $2\frac{1}{4}$ Pfund Kochsalz, mithin fliefsen pro Minute $101\frac{1}{4}$ Pfund Kochsalz oder in 24 Stunden 145800 Pfund Kochsalz ab. Den Kubikfufs Steinsalz zu 141 Pfund gerechnet, fliefsen täglich 1034 Kubikfufs oder jährlich 377424 Kubikfufs Steinsalz ab. Diefs entspricht einem Steinsalzwürfel von 72,3 Fufs in Seite. Aufser dem Kochsalz enthält die Soole noch einige andere salzsaure, so wie schwefelsaure Salze in geringer Menge, etwas Gyps, kohlen sauren Kalk und Eisen, ausserdem aber freie Kohlensäure in so reichlicher Menge, dafs die Soole gleichsam mit siedender Bewegung zum Bohrloch heraustritt. Sie wird von den Bewohnern der Umgegend sehr häufig und mit ausgezeichnetem Erfolg zum Baden angewendet.

Zu dieser, von Hrn. v. Oeynhausen mitgetheilten Notiz, mag noch hinzugefügt werden, dafs das Neusalzwerker Bohrloch im Herbst 1831 begonnen wurde und noch (Juli 1843) fortwährend in Arbeit steht. Schon in seinem jetzigen Zustand ist es, wie man sieht, nahe 82 Meter tiefer als das zu Grenelle. Uebertrifft es aber dieses an Tiefe, so steht es ihm andererseits darin nach, dafs es nur etwa zwei Drittel so viel Wasser zu Tage fördert, und dasselbe nicht in einem hohen Strahl aus der Erde emporreibt, beides wahrscheinlich in Folge der geringeren Weite des Bohrlochs.

XVII. *Frühzeitige Nilfluth.*

Ungewöhnliches Aufsehen hat es zu Cairo erregt, dafs die Nilfluth, welche daselbst alljährlich zwischen dem 1. und 10. Juli einzutreten pflegt, in diesem Jahre (1843) schon in der Nacht vom 5. auf den 6. Mai eintrat. Sie dauerte vier Tage und erreichte eine Höhe von 0,22 Meter. Von verspäteten, nach der Herbstnachtgleiche eingetretenen Fluthen kennt man einzelne Fälle (nach Bruce i. J. 1737 und zu Cleopatra's Zeiten), aber keinen von einer so frühzeitigen. (*Compt. rend. T. XVI p. 1368.*)